С. Р. Рафиков
С. А. Павлова
И. И. Твердохлебова

Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

С. Р. Рафиков, С. А. Павлова,
И. И. Твердохлебова

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕСОВ И ПОЛИДИСПЕРСНОСТИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА—1963

Ответственный редактор
член-корр. АН СССР *В. В. КОРШАК*

ПРЕДИСЛОВИЕ

Молекулярные веса и степень полидисперсности относятся к основным характеристикам высокомолекулярных соединений, так как физические и химические свойства полимеров находятся в прямой зависимости от размера их молекул, построенных по определенному типу.

Несмотря на это до последних лет в мировой литературе имеется лишь небольшое количество специальных методических руководств, посвященных этим вопросам.

Появившиеся недавно методические руководства и обзорные статьи, посвященные вопросам теории растворов и современным методам определения молекулярных характеристик полимеров, в основном рассчитаны на квалифицированных физико-химиков. Однако лишь немногие научно-исследовательские центры имеют в своем составе специализированные физико-химические лаборатории, которые помогают химику-синтетику характеризовать основные свойства синтезируемых полимеров. Работники большинства отраслевых лабораторий и вузовских кафедр должны сами осваивать простейшие физико-химические методы исследования полимеров и обучать этим методам молодых специалистов.

При написании данного методического руководства авторы имели в виду прежде всего запросы не специализированных физико-химических лабораторий, а широких кругов химиков, работающих по синтезу высокомолекулярных соединений, и студентов старших курсов, специализирующихся в области химии полимеров. Поэтому при подборе материала были отобраны лишь наиболее доступные и наиболее ценные из многочисленных методических указаний, имеющихся в мировой литературе. При этом особое внимание обращалось на методические указания, встречающиеся в отечественной литературе, так как она доступна широкому кругу читателей, и работающий всегда может найти дополнительные подробности, непосредственно обращаясь к первоисточнику.

Многие из рассматриваемых методов определения молекулярных весов проверялись в процессе исследовательской работы самими авторами, поэтому возможно, что описываемые методики часто носят субъективный характер, хотя в целом сохранялись методические указания, встречающиеся в использованных первоисточниках.

Вопросы теории растворов и теории применяемых методов освещены в книге лишь в той мере, насколько это необходимо для правильного применения описываемых методов. Это вызвано тем, что за последние годы появилось много хороших руководств по теории строения и физико-химии полимеров, как у нас, так и за рубежом.

Главы I, II и VIII написаны С. Р. Рафиковым; главы III, IV и V — С. А. Павловой; главы VI, VII и IX — И. И. Твердохлебовой. Общее редактирование рукописи проведено С. Р. Рафиковым.

Авторы выражают благодарность проф. Г. Л. Слонимскому, взявшему на себя труд просмотра рукописи, а также написавшему дополнительную главу (гл. X) по методам определения молекулярных весов на основании изучения физических и физико-химических свойств полимеров без их растворения.

Авторы выражают благодарность члену-корр. АН СССР В. В. Коршаку и проф. Г. С. Колесникову за просмотр рукописи и сделанные ими ценные замечания.

Авторы с признательностью примут замечания со стороны читателей и учтут их в дальнейшей своей работе.

Авторы

Глава I

ПОНЯТИЕ О МОЛЕКУЛЕ И МОЛЕКУЛЯРНОМ ВЕСЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

В классической химии молекула рассматривается как наименьшая, способная существовать самостоятельно частица вещества, которая не может дробиться без потери основных химических свойств.

Молекулярным весом индивидуального соединения называют суммарный вес (в единицах атомного веса) всех атомов, входящих в химическую молекулу, связь между которыми осуществлена за счет сил главных валентностей. Молекулярный вес любой, достаточно стабильной молекулы может быть найден путем определения его функциональных групп или путем исследования физических свойств соединения в различных агрегатных состояниях или растворах, т. е. химическими и физико-химическими методами.

Под молекулой высокомолекулярного соединения следует понимать материальную частицу, в которой связь между отдельными атомами осуществлена за счет сил главных валентностей. Ассоциированные частицы (рои, мицеллы, или другие типы надмолекулярных структур), образованные за счет сил побочных валентностей, не следует отождествлять с молекулой.

Приведенное выше определение, являясь правильным с формальной точки зрения, по существу не отражает те качественные скачки, которые могут иметь место при накоплении огромного количества атомов внутри одной молекулы. Поэтому необходимо иметь в виду, что для высокомолекулярных соединений понятие о молекуле и молекулярном весе имеет некоторые особенности, вытекающие из их качественного отличия от низкомолекулярных соединений; главные из этих особенностей следующие.

1. Взятый для исследования природный или синтетический высокомолекулярный продукт всегда представляет собой смесь молекул с различным молекулярным весом, в зависимости от условий выделения, очистки или синтеза. Для таких полидисперсных смесей макромолекул найденный тем или иным способом молекулярный вес всегда будет являться некоторой средней величиной, которая может иметь различные значения для одного и того же продукта в зависимости от принципа, лежащего в основе способа определения его. Степень расхождения средних значений зависит от степени полидисперсности продукта или от вида функции молекулярно-весового распределения, а также от метода определения.

2. Имеется большая группа высокомолекулярных соединений, для которых понятия «молекула» и «молекулярный вес» теряют свой

общепринятый смысл. К этой группе высокомолекулярных веществ можно отнести вещества, которые, по современным представлениям, имеют трехмерную пространственную структуру. Они неспособны растворяться или расплавляться без разрыва химических связей между атомами. Примерами таких полимерных веществ являются: алмаз, вулканизированный каучук, фенол-альдегидные, меламиновые, алкидные и другие смолы в стадии С, сополимеры виниловых соединений с диаллиловыми эфирами, отвержденные полиэфиры, полиэфиракрилаты, эпоксидные смолы и т. п.

Полимеры, построенные по этому принципу, удобнее обозначать как «сверхмолекулярные структуры» [1]. Они, с одной стороны, как и любые другие вещества, состоят из атомов, связанных между собой за счет сил главных валентностей, а с другой стороны, такую «молекулу» можно дробить дальше на более мелкие частицы, которые будут обладать всеми основными свойствами данного высокомолекулярного вещества.

Попытка определения молекулярного веса таких веществ является бесполезной, так как величина пространственной «молекулы» обусловливается исключительно степенью механического раздробления. В общем случае [1] молекулярный вес 1 *г* любого полимера сверхмолекулярной структуры будет равным $6{,}06 \cdot 10^{23}$. В такого рода структурах речь может идти не об определении молекулярного веса, а лишь об оценке густоты сетки, т. е. величины сегментов между сшивками. Такая приближенная оценка может быть сделана на основании измерения величины набухания [2] или изучения механических свойств набухшего геля [3].

Характеристика высокомолекулярных веществ по их молекулярному весу может относиться лишь к таким продуктам, которые имеют линейную или разветвленную структуру, вне зависимости от формы частиц (вытянутая или глобулярная). Молекулярные веса большинства полимеров, за небольшим исключением, находятся в пределах 10^3—10^7. Подавляющее большинство полимеров линейной и разветвленной структур удается растворить без разрушения химических связей между атомами, поэтому изучение свойств растворов является наиболее распространенным методом оценки молекулярных характеристик полимеров.

Из сказанного выше следует, что для правильного выбора методов изучения молекулярных характеристик полимеров важнейшее значение имеет прежде всего изучение степени их неоднородности по молекулярному весу. Вполне естественно ожидать также, что различные примеси случайного характера (растворители, влага и т. д.) также могут оказать определенное влияние на измеряемые характеристики.

Поскольку наиболее важными в настоящее время являются методы изучения молекулярных характеристик полимеров в растворах, то вопрос об особенностях растворов полимеров также имеет непосредственное отношение к выбору методов определения молекулярных весов.

Поэтому, прежде чем перейти к описанию и оценке методов определения молекулярных весов и степени неоднородности полимеров, будет кратко рассмотрено влияние указанных выше факторов на молекулярные характеристики высокомолекулярных соединений.

---

[1] Этот термин не следует смешивать с понятием «надмолекулярной» структуры, обозначающей образование сложных упорядоченных структур из макромолекул за счет межмолекулярных сил.

1. ПОЛИДИСПЕРСНОСТЬ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И ЕЕ ВЛИЯНИЕ НА СРЕДНИЕ ЗНАЧЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕСОВ

Даже в простейшем случае, когда высокомолекулярное соединение состоит из молекул одинакового состава, построенных по одному типу, оно является неоднородным по величине молекулярного веса, т. е. является смесью полимергомологов. Это относится как к синтетическим полимерам, молекулы которых неодинаковы по величине вследствие особенностей механизма их образования, так и к природным полимерам, которые, по-видимому, претерпевают частичную деструкцию и структурирование в процессе их выделения и очистки. Лишь использовав особые приемы, можно синтетическим путем получить полимеры, размеры молекул которых будут почти однородными. Так, например, Гипперт, Ловел и Фордис [4] путем ступенчатого синтеза получили индивидуальные полиэтиленоксиды с мол. весом около 8000. Венжер [5] предложил способ получения практически монодисперсного поли-α-метилстирола, путем полимеризации мономера в тетрагидрофуране в присутствии металлического натрия. Предложен также [6] способ синтеза монодисперсных полиуретанов.

В зависимости от способа получения, а иногда и в силу влияния последующей обработки степень молекулярной неоднородности (полидисперсности) может иметь различные значения. Полидисперсность может быть выражена аналитическим или графическим способом в виде определенной функции распределения молекул полимера по их молекулярным весам. Вид такой функции для различных способов образования полимеров может быть рассчитан теоретически статистическими методами [7]. Однако любое теоретическое рассмотрение исходит из определенных предпосылок и допущений о предполагаемом механизме реакции. Истинное молекулярновесовое распределение (МВР) может быть установлено лишь путем весьма трудоемкого экспериментального исследования (см. главы II и V). В настоящем разделе будет рассмотрено лишь влияние полидисперсности на величину молекулярного веса, определяемого различными методами.

Действительно, если мы имеем смесь неоднородных по величине молекул, то молекулярный вес, определенный любым методом, будет представлять собой некоторую среднюю величину, значение которой будет зависеть от способа усреднения. Наиболее распространенными для характеристики смеси полимергомологов являются три типа средних величин молекулярного веса, предложенных Лэнсингом и Кремером [8].

1) Среднечисловой молекулярный вес $\overline{M}_n$, который представляет собой отношение суммарного веса всех молекул, находящихся в смеси, к числу этих частиц. Действительно, если полимер содержит N_x молекул с молекулярным весом M_x, вес которых f_x пропорционален $N_x M_x$, то числовая (ν_x) и весовая (f_x) доли молекул сорта x соответственно равны:

$$\nu_x = N_x / \Sigma N_x, \qquad f_x = \frac{M_x N_x}{\Sigma M_x N_x}$$

$$\text{отсюда } \overline{M}_n = \frac{\Sigma M_x N_x}{\Sigma N_x}. \tag{1}$$

Соотношение (1) для удобства может быть представлено в виде

$$\overline{M}_n = \Sigma M_x \nu_x = \frac{1}{\sum \frac{f_x}{M_x}} \tag{2}$$

2) Средневесовой молекулярный вес $\overline{M}_w$ вычисляется аналогичным путем из соотношения

$$\overline{M}_w = \frac{\Sigma M_x^2 N_x}{\Sigma M_x N_x} \qquad (3)$$

и может быть представлен в виде

$$\overline{M}_w = \Sigma M_x f_x. \qquad (4)$$

3) z-Средний молекулярный вес M_z, выражаемый соотношением

$$M_z = \frac{\Sigma M_x^3 N_x}{\Sigma M_x^2 N_x}, \qquad (5)$$

может быть представлен также в виде

$$M_z = \frac{\Sigma M_x^2 f_x}{\Sigma M_x f_x}. \qquad (5а)$$

Могут быть вычислены и другие средние значения молекулярного веса [9], которые, однако, применяются реже.

Среднечисловое значение молекулярного веса может быть определено теми методами, которые позволяют «сосчитать» число растворенных частиц (определение концевых групп, непосредственное определение осмотического давления, а также криоскопический, эбулиоскопический методы и различные варианты метода изотермической дистилляции).

Средневесовое значение молекулярного веса может быть определено методом измерения рассеяния света. Если к растворам данного полимера приложим «закон вязкости» Штаудингера, т. е. если зависимость между вязкостью и молекулярным весом (M) может быть выражена уравнением [10]

$$[\eta] = KM, \qquad (6)$$

где $[\eta]$ — характеристическая вязкость;

K — константа, характерная для данного полимергомологического ряда в данном растворителе,

то вискозиметрический метод также дает средневесовое значение молекулярного веса [11].

Но поскольку для большинства полимеров в широком интервале молекулярных весов зависимость между вязкостью растворов и молекулярным весом не является линейной функцией, то к ним не приложимо уравнение Штаудингера. Многочисленные исследования показывают, что эта зависимость может быть выражена более обобщенным уравнением Марка, Хувинка и Куна:

$$[\eta] = KM^a, \qquad (7)$$

где a — новая константа.

Можно показать, что вискозиметрический метод определения молекулярного веса в общем случае дает не средневесовое, а так называемое средневязкостное значение молекулярного веса [11], обозначаемого M_v или M_η:

$$M_v = \left[\frac{\Sigma M_x^{1+a} N_x}{\Sigma M_x N_x}\right]^{1/a} = \left[\sum M_x^a f_x\right]^{1/a}. \qquad (8)$$

Следовательно, уравнение (7) можно записать как

$$[\eta] = K M_v^a. \qquad (9)$$

Если соблюдается линейная зависимость между вязкостью растворов и молекулярным весом, то $a=1$ и обобщенное уравнение (7) эквивалентно уравнению Штаудингера (6), а следовательно, и уравнения (8) и (4) идентичны, т. е. $\overline{M}_w = \overline{M}_v$.

z-Среднее значение молекулярного веса получается из данных исследования седиментационного равновесия в ультрацентрифуге.

Для монодисперсного продукта все средние значения молекулярного веса равны между собой:

$$\overline{M}_n = \overline{M}_w = \overline{M}_v = \overline{M}_z.$$

Для смеси полимергомологов, если $a \neq 1$,

$$\overline{M}_z > \overline{M}_w > \overline{M}_v > \overline{M}_n.$$

Чем больше разность между молекулярными весами отдельных фракций полимера, т. е. чем шире кривая молекулярновесового распределения, тем больше разница между различными средними значениями молекулярного веса.

В обычной лабораторной практике чаще приходится иметь дело с средневесовым, средневязкостным и среднечисловым значениями молекулярного веса. Поскольку величина отношения $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ зависит от молекулярновесового распределения, то ее условно можно принять за меру полидисперсности [12].

Игнорирование влияния полидисперсности на величину найденного тем или иным методом молекулярного веса может привести к неправильной характеристике полимера. Так, например, в простейшем случае, когда продукт представляет собой смесь из 95% вещества с мол. весом 10 000 и 5% вещества с мол. весом 100 (примесь низкомолекулярной фракции или посторонних веществ), то, подсчитав по формулам (2) и (4), найдем: $\overline{M}_n = 1680$ и $\overline{M}_w = 9500$.

Свойства же данного продукта будут определяться не низкомолекулярной примесью, а основной частью (95%) смеси с мол. весом 10 000. Следовательно, в данном случае определение среднечислового значения молекулярного веса не будет достаточно полно характеризовать свойства данного полимера.

Для наглядности приводятся расчетные величины средневесовых и среднечисловых значений молекулярного веса (табл. 1) для бинарных смесей, при различных соотношениях компонентов с молекулярными весами M_1 и M_2.

Таблица 1

Средневесовые и среднечисловые значения молекулярного веса для бинарных смесей

№ смеси	$f_1 \cdot 10^2$	M_1	$f_2 \cdot 10^2$	M_2	Вычислено для смеси		
					$\overline{M}_n$	$\overline{M}_w$	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$
1	99	100 000	1	10 000	92 000	99 100	1,08
2	90	100 000	10	10 000	52 500	91 000	1,73
3	99	100 000	1	1 000	50 000	99 000	1,98
4	99	100 000	1	100	9 099	99 001	9,09
5	50	100 000	50	10 000	18 200	55 000	8,02
6	50	100 000	50	1 000	1 980	50 500	25,50

Из табл. 1 видно, что при незначительных количествах (~ 1%) примеси низкомолекулярной фракции, молекулярный вес которой (M_2) ниже в 10 раз, чем M_1, $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ близко к единице. При увеличении разницы в молекулярных весах фракций и при увеличении относительного количества низкомолекулярного компонента оно резко увеличивается. Таким образом, сравнивая величины молекулярных весов, определенных двумя различными методами, можно судить о степени полидисперсности продукта. Поэтому отношение $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ условно можно принять в качестве показателя или коэффициента полидисперсности.

Отсюда вполне понятна необходимость разделения исследуемого полимера на узкие фракции по молекулярным весам. Хотя современные методы фракционирования и не позволяют получить узкое распределение внутри каждой фракции, однако при разделении полимера на достаточное число фракций (не менее 10), тщательной работе и при правильной обработке результатов фракционирования можно получить достаточно удовлетворительную картину распределения по молекулярным весам. Отношение $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ внутри узкой фракции не должно превышать 1,1.

Многие исследователи при нахождении эмпирических констант, устанавливающих зависимость между вязкостью растворов и молекулярным весом, стараются провести возможно тщательное фракционирование и для «узких» фракций условно принимают $\overline{M}_w = \overline{M}_v = \overline{M}_n$. Однако следует подчеркнуть, что при любой тщательности фракционирования такое допущение является довольно приближенным.

Вопрос о том, является ли найденное для данного класса соединений среднее значение молекулярных весов средневесовым, среднечисловым или другим средним, в отдельных случаях может быть решен экспериментальным исследованием. Так, например, в работе [13] была проверена возможность применения уравнений (2) и (4) для расчета среднечисловых и средневесовых значений молекулярного веса смесей полиэфиров в зависимости от фракционного состава.

Для этой цели были взяты две узкие фракции полиэфиров. Одна была получена из адипиновой кислоты и этиленгликоля (полиэфир А) с молекулярным весом по вязкости $\overline{M}_v = 590$, по карбоксильным группам $\overline{M}_n = 450$; вторая представляла собой полиэфир из адипиновой кислоты и декаметиленгликоля (полиэфир Б) с $\overline{M}_v = 5000$ и $\overline{M}_n = 5200$. Результаты вискозиметрического и химического определений молекулярных весов смесей с различным содержанием указанных фракций приведены в табл. 2.

Таблица 2

Средние значения молекулярных весов смесей полиэфиров, найденные вискозиметрическим и химическим методами

Состав смеси, %		Вычислено			Найдено		
А	Б	$\overline{M}_w$	$\overline{M}_n$	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$	$\overline{M}_v$	$\overline{M}_n$	$\overline{M}_v/\overline{M}_n$
0	100	—	—	0,96	5000	5200	0,96
10	90	4600	2540	1,81	4700	2560	1,83
28,4	71,6	3800	1440	2,64	3950	1350	2,93
50,0	50,0	2800	830	3,38	2930	810	3,60
74	26	1650	580	2,85	1790	580	3,09
100	0	—	—	1,31	590	450	1,31

Как видно из табл. 2, расхождение между найденными и вычисленными значениями не превышает 10%, т. е. находится в пределах ошибки опре-

делений. Экспериментальные величины близко совпадают с вычисленными по формулам (2) и (4). Следовательно, эти формулы справедливы для расчета зависимости средних значений молекулярного веса фракционного состава.

Для большей наглядности данные табл. 2 изображены на графике по обычному для бинарных смесей способу (рис. 1).

Как видно из рис. 1, средний молекулярный вес смеси, определенный по вязкости ($\overline{M}_v$), понижается линейно с увеличением содержания низкомолекулярной фракции, т. е. по такому же закону, как и средневесовой молекулярный вес. Это указывает на то, что в данном интервале молекулярных весов к полиэфирам приложим «закон вязкости» Штаудингера; следовательно, имеет место равенство $\overline{M}_w = \overline{M}_v$.

Напротив, молекулярный вес, определенный по концевым группам ($\overline{M}_n$), резко падает в присутствии уже небольших количеств (5—10%) низкомолекулярной фракции. Указанная закономерность справедлива также для сложных смесей полиэфиров.

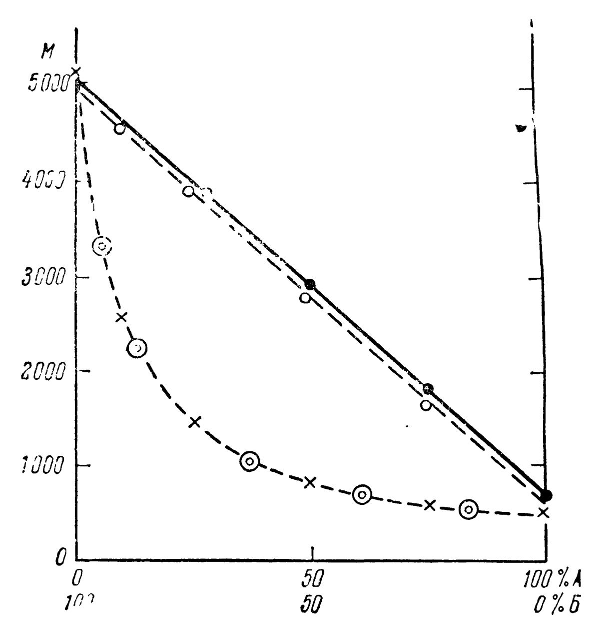


Рис. 1. Средневесовые и среднечисловые значения молекулярного веса для смесей полимергомологов (полиэфиров).

● — $\overline{M}_w$ вычислено; ○ — $\overline{M}_v$ найдено; ⊙ — $\overline{M}_n$ вычислено; × — $\overline{M}_n$ найдено

Для иллюстрации этого положения приведена табл. 3, в которой сопоставлены найденные и вычисленные средние значения $\overline{M}_v$ и $\overline{M}_n$ для сложных нефракционированных смесей полиэфиров, при различных значениях коэффициента полидисперсности [13].

Таблица 3

Сравнение найденных и вычисленных средних значений молекулярных весов для сложных нефракционированных смесей полиэфиров

№ смеси	$\overline{M}_w$		$\overline{M}_n$		$\overline{M}_w/\overline{M}_n$	
	найдено	вычислено для смеси	найдено	вычислено для смеси	найдено	вычислено
1	700	620	420	410	1,67	1,51
2	930	860	560	600	1,65	1,44
3	1550	1600	1200	1240	1,23	1,29
4	2240	2080	2240	2000	1,02	1,04
5	4200	4330	4100	3860	1,05	1,12

Вычисление среднего молекулярного веса для смесей проводилось по формулам (2) и (4) на основании определения молекулярных весов отдельных фракций вискозиметрическим, криоскопическим и химическим методами.

Таким образом, сравнение средних величин молекулярных весов, найденных различными методами (один из которых дает величину $\overline{M}_w$, другой — $\overline{M}_n$), позволяет оценить приближенно степень полидисперсности полимера. С другой стороны, экспериментальная проверка закономерностей изменения средних величин молекулярных весов смесей полимеров с разными молекулярными весами позволяет судить о том, какую среднюю величину дает данный метод. Проведение такого исследования весьма полезно при изучении ранее исследованных полимеров.

Следует еще раз подчеркнуть, что расхождение между средними значениями молекулярных весов, найденных различными методами, является вполне закономерным явлением и обусловлено полидисперсностью полимера и характером молекулярновесового распределения, что, в свою очередь, может быть связано с механизмом образования полимеров. Так, например, согласно статистическим расчетам Флори [14], при наиболее вероятном молекулярновесовом распределении продуктов поликонденсации бифункциональных соединений отношение различных средних значений молекулярных весов может быть выражено как

$$\overline{M}_n : \overline{M}_w : \overline{M}_z = 1 : (1 + p) \frac{1 + 4p + p^2}{1 + p},$$

где p — степень завершенности (выход) реакции поликонденсации.

Отсюда при $p = 0{,}9$ приведенное выше отношение можно записать:

$$\overline{M}_n : \overline{M}_w : \overline{M}_z = 10M_0 : 19M_0 : 28{,}5M_0,$$

где M_0 — вес структурной единицы полимера.

При $p \to 1$ отношение $\overline{M}_n : \overline{M}_w : \overline{M}_z$ приближается к $1 : 2 : 3$.

При радикальной полимеризации вид функции молекулярновесового распределения зависит от способа обрыва роста полимерных цепей. Если обрыв осуществляется путем рекомбинации полимерных радикалов, то отношение средних степеней полимеризации

$$\overline{P}_w : \overline{P}_n = 3 : 2.$$

Если обрыв происходит за счет диспропорционирования макрорадикалов или передачи цепи, то отношение $\overline{P}_w : \overline{P}_n = 2$.

А если имеет место обрыв цепи различными способами, то функция распределения имеет более сложный вид и отношение $\overline{P}_w : \overline{P}_n$ будет зависеть от доли участия различных механизмов обрыва [15].

В отдельных случаях абсолютное молекулярновесовое распределение проверялось экспериментальными методами. Так, например, при термополимеризации стирола найденные кривые распределения близко совпадают с рассчитанными, исходя из механизма реакции [16].

Бреслер и Френкель [17] рассмотрели теоретически ожидаемые молекулярновесовые распределения при различных глубинах полимеризации. Ими было также экспериментально изучено МВР полистирола и найдено хорошее совпадение с теорией.

При экспериментальном исследовании МВР продуктов поликонденсации на примере полиамидов и полиэфиров разные авторы [18] пришли к весьма противоречивым результатам. Это, по-видимому, объясняется сложностью механизма процесса и различием в методах фракционирования и определения молекулярных весов полиамидов и полиэфиров, которые по своей природе растворимы в ограниченном числе растворителей.

2. ВЛИЯНИЕ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПРИМЕСЕЙ НА СРЕДНИЕ ЗНАЧЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕСОВ

Трудность очистки высокомолекулярных веществ от низкомолекулярных примесей, в частности, от следов мономера, растворителей и воды, заставляет подходить особенно осторожно к оценке полученных результатов в каждом отдельном случае. Главным образом это относится к тем методам определения молекулярных весов, результат которых определяется числом растворенных частиц (химические методы, криоскопия, эбулиоскопия и др.). Методы, позволяющие получить средневесовое значение молекулярного веса и другие средние величины, мало чувствительны к низкомолекулярным примесям. К сожалению, химик, работающий в области синтеза полимеров, получив хороший анализ вещества, часто не придает должного значения тщательности очистки вещества от низкомолекулярных примесей, неуловимых методами элементарного анализа.

С другой стороны, прецизионные методы криоскопии и эбулиоскопии, наиболее чувствительные к наличию следов воды и низкомолекулярных примесей, стали широко применяться при исследовании сравнительно низкомолекулярных полимеров.

Необходимо подчеркнуть, что очень часто полимеры, средний молекулярный вес которых может достигать десятков и сотен тысяч, при неправильном выборе метода можно принять за низкомолекулярные олигомеры.

Так, например, продукты конденсации фенола с формальдегидом практически очень трудно отделить от следов непрореагировавших фенола и формальдегида, а также от воды и низкомолекулярных продуктов конденсации. Тем не менее большинство исследователей для характеристики фенол-формальдегидных смол чаще всего прибегают к криоскопическому и эбулиоскопическому методам. Поэтому к молекулярным характеристикам фенол-формальдегидных и других конденсационных смол, приводимых в литературных источниках, необходимо относиться с большой осторожностью.

В наших исследованиях мы встречались с тем фактом, что при попытках определения молекулярных весов полиамидных смол криоскопическим и эбулиоскопическим методами всегда получались сильно заниженные результаты (10^3), тогда как по вязкости растворов, измерению светорассеяния и осмотического давления и по физическим свойствам эти полиамиды должны иметь средний молекулярный вес порядка 20 000. Причиной этого явления оказалось то, что даже при самом тщательном высушивании в образце полиамида остается не менее 0,1% воды, а «воздушно-сухой» образец полиамида при 50%-ной относительной влажности может содержать до 2,5% воды (в зависимости от строения) [19].

Даже незначительное по весу количество воды (и других низкомолекулярных примесей) может сильно снизить среднечисловое значение молекулярного веса при криоскопическом или эбулиоскопическом определении, так как молярная доля низкомолекулярной примеси в полимере будет весьма значительной.

Полимеры, полученные методом межфазной поликонденсации, могут содержать некоторое количество минеральных солей, трудноотмываемых из полимера. Если эти соли растворимы в том растворителе, в котором производится эбулиоскопическое или криоскопическое определение, то они также будут снижать среднечисловое значение молекулярного веса полимеров.

В общем случае для полимера, содержащего примеси, ожидаемое среднечисловое значение молекулярного веса, которое может быть

найдено при эбулиоскопическом или криоскопическом определении, можно рассчитать по формуле

$$\overline{M}_n = \frac{100 \cdot M_n' m}{q M_n' + 100m - qm}, \qquad (10)$$

где $\overline{M}_n$ — кажущийся среднечисловой молекулярный вес полимера; M_n' — истинный среднечисловой молекулярный вес полимера; m — молекулярный вес низкомолекулярной примеси, отличной от применяемого при определениях растворителя; q — весовой процент примеси.

В табл. 4 приведены максимальные значения молекулярного веса, рассчитанные по формуле (10), которые могут быть найдены криоскопическим или эбулиоскопическим методом при разных истинных значениях среднечислового молекулярного веса полимера ($\overline{M}_n'$) и при содержании воды 0,1 и 1,0 вес.%.

Таблица 4

Снижение среднечислового молекулярного веса в присутствии воды

Молекулярный вес полимера ($\overline{M}_n'$)	Кажущийся среднечисловой молекулярный вес ($\overline{M}_n$) при содержании воды	
	q=0,1 вес. %	q=1 вес. %
20 000	9500	1650
30 000	11 300	1700
50 000	13 250	1740
100 000	15 350	1770
$M_n' \gg 100\,m$	→18 000	→1800

Из данных табл. 4 видно, что при содержании в полимере 1% воды криоскопическое или эбулиоскопическое определение в органическом растворителе даст среднее значение молекулярного веса не более 1800, а при 0,1% воды — не более 18 000.

Аналогичный, но может быть менее ярко выраженный эффект снижения среднего молекулярного веса может дать присутствие и других низкомолекулярных примесей, отличных от растворителя, применяемого при эбулиоскопии и криоскопии.

Необходимо указать, что другие методы определения среднечислового молекулярного веса менее чувствительны к низкомолекулярным примесям. Так, например, при применении химических методов (определение концевых групп) существенно лишь наличие таких низкомолекулярных примесей, которые способны к взаимодействию с применяемым реактивом.

Однако при определении концевых групп иногда приходится сталкиваться с примесями соединений, имеющих функциональные группы, которые мешают определению концевых групп. Так, например, вода и соединения, содержащие аминогруппы (или аминогруппы в самом полимере), мешают определению гидроксильных групп методом ацилирования, а альдегидные группы (за счет окисления или за счет примесей) мешают определению аминогрупп и т. п.

При осмотических измерениях низкомолекулярные примеси свободно проходят через полупроницаемую мембрану. Найденное значение молекулярного веса в этом случае является среднечисловой величиной веса тех молекул, которые не способны проходить через данную мембрану в условиях определения.

При использовании изопиестического метода существенное влияние оказывают только те примеси, упругость паров которых значительно отличается от упругости паров применяемого растворителя.

Как указывалось ранее, методы, которые дают средневесовое значение молекулярного веса, мало чувствительны к наличию низкомолекулярных примесей, если присутствие последних не вызывает деструкцию или структурирование полимера, а также существенного изменения измеряемой величины, как, например, наличие окрашивающих и опалесцирующих примесей при оптических измерениях, поверхностно-активных примесей при вискозиметрии и т. п.

3. НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ СВОЙСТВ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРНЫХ ВЕЩЕСТВ

Большинство современных методов определения молекулярного веса полимеров основаны на изучении тех или иных свойств их растворов.

Большой размер и особенности строения полимерных молекул обусловливают сложность процесса растворения высокомолекулярных соединений, хотя имеется и много общих закономерностей между растворением низкомолекулярных веществ и полимеров.

Растворение полимера происходит тогда, когда суммарная энергия взаимодействия полимерных молекул с растворителем превышает энергию взаимодействия молекул растворителя друг с другом и взаимодействие между молекулами самого полимера. Процесс растворения полимера, как и низкомолекулярного соединения, сопровождается уменьшением свободной энергии. Растворение может происходить как с положительным тепловым эффектом, так и с отрицательным тепловым эффектом за счет больших значений энтропии смешения, характерных для полимерных цепей.

Растворимость полимера данного полимергомологического ряда падает с повышением молекулярного веса. Это обусловлено тем, что растворение носит равновесный характер и с повышением молекулярного веса отдельные участки длинной молекулы могут оказаться попеременно связанными между собой, в то время когда другие участки молекулы как бы являются «растворенными» и, таким образом, переход всей молекулы в раствор затруднен тем сильнее, чем больше точек соприкосновения между молекулами. Процесс растворения обычно начинается с проникновения подвижных молекул растворителя в массу полимера, т. е. с набухания. Набухание, как правило, начинается в аморфных областях полимера. Если растворитель только ограниченно растворим в полимере, то через определенный промежуток времени устанавливается равновесие, которое иногда может ограничиться набуханием только аморфных областей полимера. Если растворитель способен к смешению с полимером в любых соотношениях, то непосредственно вслед за набуханием следует постепенный переход молекул полимера в раствор и диффузия их в объеме раствора с образованием истинных растворов. При этом в начале в раствор переходят наиболее низкомолекулярные фракции.

Необходимо отметить, что если полимер имеет линейное или разветвленное строение, то предварительное набухание его для большинства полимеров приводит к увеличению объема не более чем на 100—200%. Если же объем полимера увеличивается во много раз, то это указывает на наличие пространственных сверхмолекулярных структур. Большое набухание иногда связано с наличием сильного межмолекулярного взаимодействия за счет водородных связей (например, в белках).

Существенное влияние на растворимость при сходном химическом составе и молекулярном весе оказывает строение цепи макромолекул. Так, в общем случае, полимеры, имеющие разветвленную структуру благодаря более рыхлой упаковке в массе, растворяются легче, чем линейные. Так, например, крахмал и декстраны растворимы в воде в широком диапазоне молекулярных весов, а целлюлоза только слабо набухает. Полимеры, имеющие жесткую плоскостную структуру (например, сажа, графит), лишь слабо набухают в некоторых жидких металлах и нерастворимы. Полимеры, имеющие пространственную сверхмолекулярную структуру, как указывалось выше, нерастворимы без разрыва определенной части химических связей, но набухают, если густота сетки допускает диффузию растворителя внутрь массы полимера. В отдельных случаях при набухании объем увеличивается в несколько десятков раз, а в случае густой сетки, как у алмаза, полимер совершенно не способен к набуханию.

Значительное влияние на растворимость оказывают детали химического строения макромолекулы. Так, например, цепи, содержащие ароматические циклы, являются весьма жесткими, упакованы плотно и поэтому растворимы значительно хуже и в меньшем числе растворителей (полиэфиры и полиамиды, содержащие остатки ароматических кислот, диаминов или диолов). Нарушение симметрии внутри цепи способствует повышению растворимости, если даже цепь содержит ароматические циклы. Сополимеры, поскольку их цепи упакованы менее совершенно, как правило, более растворимы, чем гомополимеры из тех же исходных веществ.

Наличие в цепи полимера группировок, способных образовывать водородные связи, резко ухудшает растворимость полимера. Так, например, полиамиды из алифатических диаминов и дикарбоновых кислот растворимы только в таких полярных растворителях, как фенолы, минеральные кислоты, муравьиная кислота и трифторэтанол. В то же время полиэфиры из тех же дикарбоновых кислот и гликолей с таким же числом углеродных атомов, что и соответствующие диамины, растворяются легко в хлорированных углеводородах, спиртах и т. п. Введение в цепь полиэфира ароматической кислоты, обусловливающей жесткость цепи и плотную упаковку, резко снижает их растворимость, как, например, в случае полиэтилентерефталата и полиэфиров сходного строения.

Высокая цепь кристалличности препятствует растворению. Так, например, стереорегулярный поливиниловый спирт совершенно не растворим в воде, тогда как обычный поливиниловый спирт растворяется легко.

Благодаря большой величине молекул и гибкости молекулярных цепей растворы полимеров по своим свойствам существенно отличаются от растворов низкомолекулярных соединений. Молекула растворенного полимера представляет собой беспорядочно свернутый рыхлый клубок, который связывает таким образом большое количество растворителя. Гидродинамические свойства раствора обусловлены размерами такого «хаотического клубка», объем которого в зависимости от химической природы полимера и растворителя может во много десятков раз превышать «собственный» объем макромолекулы. Обычно «плотность» растворенной полимерной молекулы составляет величину порядка 0,01 *г/см*³. Таким образом, уже в 1%-ном растворе молекулы находятся в радиусе взаимодействия друг с другом. Поэтому к ним не всегда приложимы законы идеальных растворов (например, закон Рауля, закон Вант-Гоффа и др.).

Вязкости растворов, как правило, резко возрастают с повышением концентрации и во многих случаях вязкость 3—5%-ных растворов до-

стигает величины десятков и сотен пуаз. Только в очень разбавленных растворах полимеров (порядка 0,1—1,0%) взаимодействие растворенных макромолекул между собой с образованием ассоциатов уменьшается, и при достаточной изученности исследуемой системы к ним можно применить общие закономерности идеальных растворов. Но лучше всего при исследовании любых свойств (вязкости, осмотического давления, констант диффузии и седиментации и т. д.) проводить измерения при нескольких концентрациях и полученные данные экстраполировать для раствора нулевой концентрации.

В отдельных случаях, когда полимерные молекулы содержат активные концевые группы, даже в разбавленных растворах возможно образование линейно ассоциированных молекул, что приводит к завышенным данным при определении молекулярного веса физико-химическими методами. Так, например, низкомолекулярные полиамиды, содержащие концевые карбоксильные группы и аминогруппы, образуют линейные ассоциаты в фенольных растворах, что приводит к образованию высоковязких растворов [20], и к ним не приложимы законы вязкости.

С другой стороны, если молекула полимера имеет сильно разветвленную структуру, то в растворах она имеет сферическую форму и занимает сравнительно небольшой объем, так как «плотность» ее повышается вследствие наличия узлов разветвления. Благодаря этому в растворах таких полимеров разветвленного строения возрастание вязкости с ростом молекулярного веса мало заметно, и часто на основании измерения вязкости раствора делается ошибочный вывод о низкомолекулярном характере таких полимеров.

Необходимо учесть также, что химическая природа макромолекулы и растворителя, а также условия опыта влияют на степень их взаимодействия, чем обусловливаются абсолютные размеры и форма растворенной макромолекулы в растворах [21].

Многие высокомолекулярные соединения при растворении частично или полностью распадаются на ионы. Это приводит, с одной стороны, к огромному возрастанию числа кинетических единиц в растворе, с другой стороны — к изменению формы молекулы в растворе, а следовательно, к изменению гидродинамических свойств раствора. Это явление особенно характерно для неорганических полимеров [22], для некоторых типов координационных полимеров [23] и для органических полиэлектролитов [24].

Необходимо учитывать также возможность деструкции цепей растворенного полимера под влиянием растворителя или термического воздействия и в том случае, когда все связи в молекуле являются гомеополярными. Так, например, многие гетероцепные полимеры, как полиамиды, белки, полиэфиры, целлюлоза и др., легко распадаются под влиянием растворителей кислотного характера, а также под влиянием кислорода и других агентов. Растворенные молекулы полимера чрезвычайно чувствительны к термическому и механическому воздействиям и легко подвергаются дроблению даже при многократном пропускании через капиллярный вискозиметр или при определении тех или иных свойств при высоких температурах. Следовательно, при выборе метода исследования растворов полимеров необходимо учесть особенности их химического строения и стабильность, возможность химического взаимодействия с растворителем и продуманно подобрать условия проведения измерений.

Возможны также явления противоположного характера, а именно, структурирование полимера с образованием разветвленных и даже сшитых сверхмолекулярных структур в процессе очистки, фракционирования и исследования растворов. Так, например, полиамиды оказались

Таблица 5

Наиболее часто применяющиеся растворители для некоторых полимеров

Полимеры	Растворители
Гомоцепные (карбоцепные) полимеры	
Полиакрилонитрил	Диметилформамид, нитрил молочной кислоты, нитробензол, этиленкарбонат
Полиакриламид	Буферные водные растворы, вода
Поливинилацетат	Сложные эфиры, метанол, хлорированные углеводороды, ароматические углеводороды, ацетон
Поливиниловый спирт	Вода, водный этанол
Поливинилхлорид	Хлорированные углеводороды, циклогексанон, тетрагидрофуран, нитробензол
Поливинилиденхлорид	Тетрагидрофуран, диоксан (при нагревании)
Полиэтилен	Тетралин, хлорнафталин, ксилолы и толуол при температурах 100—135° С
Полипропилен	Ксилолы, *о*-дихлорбензол, керосин
Натуральный каучук	Бензол, толуол, насыщенные углеводороды
Бутадиеновый и бутадиенстирольный каучуки	Ароматические углеводороды, хлорированные углеводороды
Полихлоропрен	Хлорированные углеводороды
Полихлортрифторэтилен	1-Трифторметил-2,5-хлорбензол
Полистирол	Ароматические углеводороды, хлорированные углеводороды, бутилкетон
» стереорегулярный	Декалин
Полиметилметакрилат	Сложные эфиры, ароматические углеводороды, хлорированные углеводороды
Полиакриловая кислота	Водные растворы щелочей, вода
Гетероцепные полимеры	
Полиэфиры алифатического ряда	Ароматические углеводороды, низшие спирты, кетоны и сложные эфиры
Полиэтилентерефталат	Фенолы, бензиловый спирт и нитробензол (при нагревании)
Полиамиды алифатического ряда (полигексаметиленадипинамид, поликапронамид, полиэнантоамид и др.)	Фенолы, муравьиная и серная кислоты (возможен гидролиз!), трифторэтанол, бензиловый спирт (при нагревании), смеси фенолов с водой, бензолом, хлорированными углеводородами
Полиамиды смешанные, алифатического ряда	Кроме указанных выше — уксусная кислота, водный этанол, *симм.* тетрахлорэтан, этиленхлоргидрин и др.
Полиамиды ароматического ряда	Горячие фенолы, серная кислота (возможен гидролиз), диметилформамид
Целлюлоза (гидрат целлюлозы)	Медноаммиачный комплекс, комплексы низших диаминов с хлористым цинком, хлористым кадмием и др.
Диацетат целлюлозы	Сложные эфиры, кетоны
Триацетат »	То же
Нитрат »	Низшие спирты, простые и сложные эфиры, кетоны, их смеси
Этилцеллюлоза	Метилацетат, смесь бензола и метанола
Полисилоксаны, полиорганометаллосилоксаны	Бензол, хлорбензол

чрезвычайно нестабильными к воздействию воздуха и подвергаются структурированию при переосаждении и высушивании в весьма мягких условиях [25]. Чрезвычайно чувствительными к термическому воздействию оказались полиалюмоэтилсилоксаны [26], которые подвергаются частичному структурированию при фракционировании их методом дробного осаждения из растворов. В разбавленных растворах в присутствии сшивающих агентов (например, кислорода, освещения и др.) возможно также внутримолекулярное сшивание полимерной цепи с образованием более плотной и симметричной молекулы, что безусловно отразится на гидродинамических свойствах растворов [27].

Весьма существенным для понимания свойств растворов полимеров является то, что растворенная макромолекула может вести себя не как одна кинетическая единица, а как несколько. Поэтому наблюдаемое понижение упругости пара, или повышение осмотического давления значительно выше, чем это вытекает из законов Рауля и Вант-Гоффа. Это явление объясняется тем, что благодаря гибкости макромолекулы отдельные ее участки («сегменты») могут вести себя как самостоятельные кинетические единицы [28].

В данном разделе мы ограничились рассмотрением лишь общих особенностей растворов полимеров. Более детальное рассмотрение количественной стороны свойств растворов будет приведено при описании соответствующих методов исследования.

В табл. 5 приводятся растворители для распространенных полимеров.

При изучении молекулярных характеристик высокомолекулярных соединений и выборе методов исследования исследователя, в зависимости от поставленной цели, могут интересовать следующие вопросы:

1) Определение средней величины растворенных частиц или молекул, степени полимеризации или числа членов (звеньев) в основной цепи. Если выбранный метод определения молекулярного веса основан на изучении свойств растворов, то оценка формы и абсолютных размеров макромолекулы в растворе.

2) Выяснение вопроса, выражают ли найденные значения молекулярного веса среднюю величину отдельных молекул или агрегатов молекул и какую среднюю величину дали результаты определения.

3) Характеристика степени полидисперсности или вида функции молекулярновесового распределения и оценка, насколько полно характеризуют найденные средние величины основную часть полимергомологической смеси.

4) Какое влияние могут оказать те или иные структурные особенности полимера и условия проведения определений на выбранную методику исследования и оценка возможных ошибок.

Метод определения молекулярного веса выбирается сообразно с поставленной целью. Безусловно, что для выяснения всех поставленных вопросов нельзя ограничиться определением молекулярных весов только одним каким-нибудь методом, а должна быть проведена тщательная, всесторонняя характеристика продукта. При этом необходимо считаться с тем, насколько данные методы доступны для осуществления в обычной лабораторной практике; это обстоятельство важно для характеристики тех продуктов, которые производятся в массовом масштабе, и избранный метод служит одним из звеньев контроля производства.

Литература

1. Г. Штаудингер. Высокомолекулярные органические соединения. Каучук и целлюлоза. Л., ОНТИ, Химтеорет, 1935.
2. P. J. Flory, T. G. Fox. J. Am. Chem. Soc., **73**, 1904 (1951).
3. R. A. Hayes. J. Polymer Science, **13**, 583 (1954).
4. R. Fordyce, H. Hibbert. J. Am. Chem. Soc., **61**, 1912 (1939); E. L. Lovell. H. Hibbert. J. Am. Chem. Soc., **62**, 2140 (1940).
5. F. Wenger. Makromol. Chem., **37**, 143 (1960).
6. W. Kern, W. Thoma. Makromol. Chem., **11**, 10 (1953).
7. P. J. Flory. Principles of Polymer Chemistry. New York, 1953, p. 318—333; L. C. Case. J. Polymer Sciences, **37**, 147 (1959); **39**, 175 (1959); S. R. Palit, K. Ch. Maiumder. Ind. J. Phys., **37**, 1 (1954); W. F. Watson. Trans. Farad. Soc., **49**, 842 (1953); G. Schulz. Zeit. Phys. Chem., **B46**, 137 (1940).
8. W. D. Lansing, E. O. Kraemer. J. Am. Chem. Soc., **57**, 1369 (1935).
9. J. Flory. Principles of Polymer Chemistry. New York. 1953, p. 293; С. Я. Френкель. Высокомолек. соед., **2**, 731 (1960).
10. Г. Штаудингер. Высокомолекулярные органические соединения. Л., ОНТИ, Химтеорет, 1935, стр. 53.
11. P. J. Flory. Principles of Polymer Chemistry. New York. 1953, p. 313.
12. В. В. Коршак, С. Р. Рафиков. Введение к изучению высокомолекулярных соединений. М.— Л., Изд-во АН СССР, 1946, стр. 88.
13. С. Р. Рафиков, В. В. Коршак, Г. Н. Челнокова. ДАН СССР, **57**, **357** (1947); Изв. АН СССР, ОХН, **1948**, 412.
14. P. Flory. J. Am. Chem. Soc., **58**, 1877 (1936).
15. Х. С. Багдасарьян. Теория радикальной полимеризации. М., Изд-во АН СССР, 1959, стр. 23.
16. S. R. Chatterjee, K. Ch. Majumder. Proc. Nat. Inst. Sciences Ind., **22A**, **174** (1956).
17. С. Е. Бреслер, С. Я. Френкель. Ж. техн. физ., **25**, 2163 (1955).
18. В. В. Коршак, С. Р. Рафиков. Синтез и исследование высокомолекулярных соединений. М.— Л., Изд-во АН СССР, 1949, стр. 227; В. В. Коршак, С. Р. Рафиков, В. А. Замятина. Acta Phys. Chimica, **21**, 723 (1946); В. В. Коршак, С. Р. Рафиков. Труды Третьей конференции по высокомолекулярным соединениям. Изд-во АН СССР, 1948, стр. 158; G. W. Taylor. J. Am. Chem. Soc., **69**, 638 (1947); С. Е. Бреслер, В. В. Коршак, С. А. Павлова, П. А. Феногенов. Изв. АН СССР, ОХН, **1954**, 344.
19. С. Р. Рафиков, Р. А. Сорокина. Высокомолек. соед., **1**, 549 (1959).
20. С. Р. Рафиков, В. В. Коршак. Изв. АН СССР, ОХН, **1944**, 432.
21. P. J. Flory. Principles of Polymer Chemistry. New York, 1953, p. 399.
22. E. Thilo. Chem. Technik, **10**, 70 (1958).
23. O. Schmidt-Du Mont. Chem. Technik, **10**, 528 (1958).
24. С. А. Гликман. Введение в физическую химию высокополимеров. Саратов, 1959, стр. 280 и сл.
25. С. А. Павлова, С. Р. Рафиков. Высокомолек. соед., **1**, 387 (1959).
26. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Э. З. Аснович. ДАН СССР, **118**, **1124** (1958).
27. W. Kuhn, H. Majer. Makromol. Chem., **18/19**, 239 (1957).
28. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский. Краткие очерки по физико-химии полимеров. Изд-во МГУ, 1960, стр. 31; R. Powell, H. Eyring. Adv. Coll. Science, **1**, 183 (1946).

Глава II

РАЗДЕЛЕНИЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ФРАКЦИИ

Высокомолекулярные соединения, даже очищенные от примесей различного характера, не являются индивидуальными веществами, а обычно представляют собой смесь молекул различной величины, т. е. являются смесью полимергомологов. Полимергомологи одинаковы или весьма близки по химическому составу; принцип их построения (линейные или разветвленные молекулы, характер концевых групп и т. д.) в большинстве случаев одинаков.

Как известно, разделение смеси молекул различной величины, близких по строению и составу, представляет весьма сложную задачу даже для низкомолекулярных продуктов, для которых относительная разница в физических свойствах между гомологами значительна. Для высокомолекулярных соединений разница в физических свойствах индивидуальных полимергомологов ничтожна и, кроме того, задача разделения их осложняется невозможностью применения обычных методов органической химии, как фракционная разгонка, кристаллизация и возгонка. Поэтому многими исследователями делаются попытки найти иные, специальные, методы разделения высокомолекулярных соединений, и количество теоретических и экспериментальных работ, посвященных вопросам фракционирования, все возрастает. Значительное усилие делается также в части развития методов, позволяющих установить функцию МВР аналитическими методами, без выделения узких фракций. Некоторые из аналитических методов (как, например, исследование седиментации в ультрацентрифуге) позволяют выяснить истинную картину МВР с большой достоверностью, хотя метод этот еще в настоящее время не доступен для большинства лабораторий. Другие аналитические методы, как турбидиметрическое титрование, менее разработаны.

Все современные методы фракционирования полимеров основаны на их растворимости или на определенных свойствах растворов полимеров. По принципу разделяющего эффекта основные методы можно выделить в следующие группы (табл. 6).

Предложены также и другие методы, которые позволяют количественно или полуколичественно судить о кривой МВР или выделить узкие фракции полимера. Очень часто в лабораторной практике применяется комбинация различных методов, как, например, дробное осаждение и экстракция, комбинация этих методов с изучением скорости седиментации и т. п. Кроме того, каждый из указанных методов может быть осуществлен в самых различных вариантах, позволяющих в отдельных случаях добиться большей эффективности. Так, например,

Таблица 6

Общая характеристика основных методов фракционирования полимеров

Метод	Принцип разделения на фракции
1. Дробное осаждение а) Осаждение добавлением осадителя б) Испарение растворителя в) Понижение температуры	Растворимость понижается с увеличением молекулярного веса
2. Дробное растворение а) С изменением температуры б) По скорости диффузии	Растворимость и скорость диффузии понижаются с повышением молекулярного веса
3. Распределение между двумя несмешивающимися жидкостями	Коэффициент распределения зависит от молекулярного веса
4. Хроматографическая адсорбция	Лучше адсобируются большие молекулы
5. Ультрафильтрация	Эффект просеивания
6. Седиментация в ультрацентрифуге	Скорость седиментации повышается с повышением молекулярного веса
7. Турбидиметрическое титрование	Порог осаждения зависит от молекулярного веса и концентрации
8. Термодиффузия	Отношение коэффициентов диффузии и термодиффузии зависит от молекулярного веса

дробное экстрагирование в любом из указанных методов может быть осуществлено из порошка, из коацервата, из тонких пленок, образованных при нанесении полимера из растворов на инертные носители, и т. п.

Выбор метода производится в каждом отдельном случае с учетом специфики исследуемого объекта и исходя из задач, которые ставятся перед исследователем.

Так, если ставится задача исследования механизма реакции, то можно ограничиться применением одного из последних трех методов, которые позволяют определить функцию МВР, не выделяя отдельные фракции, т. е. являются чисто аналитическими методами.

Если перед исследователем стоит задача изучения зависимости механических, химических или иных свойств от молекулярного веса и степени полидисперсности, то необходимо применять один из первых пяти методов, так как для этих целей необходимо выделить определенное количество узкой фракции полимера. Поскольку ультрацентрифуга остается малодоступной для большинства лабораторий, а другие аналитические методы разработаны слабо, то в обычной практике чаще приходится иметь дело с препаративными методами для самых различных целей в повседневной исследовательской работе большинства лабораторий.

Необходимо подчеркнуть, что если исследуемый полимер является смешанным полимером того или иного типа (сополимеры с регулярной или нерегулярной структурой, блок- и привитые сополимеры) или состоит из молекул различного строения (линейные и разветвленные), то применение приведенных выше методов становится малоэффективным. В случае сополимеров или при наличии смеси полимераналогов изменение растворимости с изменением молекулярного веса перекрывается влиянием химической природы цепи. Теория и методы фракционирования сополимеров и смесей полимераналогов разработаны весьма слабо, поэтому вопросы изучения их химической и физической неоднородности могут быть иллюстрированы лишь отдельными примерами, хотя имеются попытки поисков общего подхода к этой сложной проблеме [1].

В настоящей главе будут рассмотрены с той или иной подробностью все основные методы фракционирования за исключением изучения скорости седиментации в ультрацентрифуге. Последнему вопросу будет посвящен специальный раздел в гл. V. Более подробные сведения по теории растворов полимеров можно найти в монографиях Каргина и Слонимского [2], Гликмана [3], Флори [4], Тагер [5], Томпа [6]. Вопросы теории фракционирования детально рассмотрены в монографиях [3, 4, 6], а также в отдельных статьях, ссылки на которые будут приведены в соответствующих разделах. В конце главы приводится справочная таблица (см. табл. 12) примеров фракционирования.

Большинство из перечисленных в табл. 6 методов фракционирования основано на различии в растворимости молекул с разным молекулярным весом. Как известно, в данном гомологическом ряду потенциальная энергия растворенных молекул изменяется пропорционально молекулярному весу. Большие молекулы обладают меньшей потенциальной энергией (бо́льшая теплота растворения). Поэтому при изменении условий (повышение концентрации раствора, понижение температуры, изменение соотношения растворитель—осадитель и т. п.) большие молекулы переходят в осадок, а молекулы с меньшим молекулярным весом остаются в растворе.

Осаждение полимера приводит к образованию двух жидких слоев — верхнего, обедненного полимером против исходного раствора, и нижнего слоя с высокой концентрацией полимера (часто называемого коацерватом). Если отношение объемов разбавленной и концентрированной фаз велико, то бо́льшая часть низкомолекулярного полимера останется в разбавленной фазе, объем которой значительно больше.

Согласно Флори [7], доля f_x молекул со степенью полимеризации x, остающихся в разбавленной фазе, может быть выражена как

$$f_x = \frac{Vv_x}{Vv_x + V'v'_x}, \qquad (1)$$

где V — объем разбавленной фазы; v_x — объемная доля полимера со степенью полимеризации x в разбавленной фазе; V' — объем концентрированной фазы; v'_x — объемная доля таких же молекул в концентрированной фазе.

Если принять $\frac{V'}{V} = R$, то

$$f_x = \frac{1}{1 + R\frac{v'_x}{v_x}}. \qquad (2)$$

В такой двухфазной системе отношение концентраций высокомолекулярных частиц к концентрации низкомолекулярных в осадке выше. чем в разбавленной фазе. Согласно Бренстеда [8] и Шульца [9], соотношение объемных долей выражается уравнением

$$\frac{v'_x}{v_x} = e^{\sigma x}, \qquad (3)$$

где σ — сложная функция[1], зависящая от концентрации и молекулярно-весового распределения [11]; x — относительный размер полимерной

[1] $$\sigma = 2\mu(\Phi'_0 - \Phi''_0) - \ln \Phi'_0/\Phi''_0,$$

где Φ'_0 и Φ''_0 — объемные доли растворителя в разбавленной и концентрированной фазах соответственно; μ—константа, характеризующая взаимодействие полимера с растворителем.

Значение μ с ухудшением растворяющей способности растворителя увеличивается.

цепи. (Если вес структурной единицы равен весу молекулы растворителя, то x равен степени полимеризации, а если отличается, то пропорционален ей и близок по величине.)

Как видно из уравнения (3), отношение v'_x / v_x растет экспоненциально с увеличением степени полимеризации, следовательно, большие молекулы будут находиться преимущественно в коацервате, несмотря на его меньший удельный объем. При подстановке значения v'_x/v_x из (3) в уравнение (2) получается

$$f_x = \frac{1}{1 + Re^{\sigma x}}. \qquad (4)$$

Доля полимера со степенью полимеризации x, выпадающая в осадок,

$$f'_x = \frac{Re^{\sigma x}}{1 + Re^{\sigma x}}. \qquad (5)$$

Пользуясь этой формулой, Флори рассчитал кривые МВР осадков, выпадающих при различных значениях R из полимера, МВР которого дано верхней кривой на рис. 2.

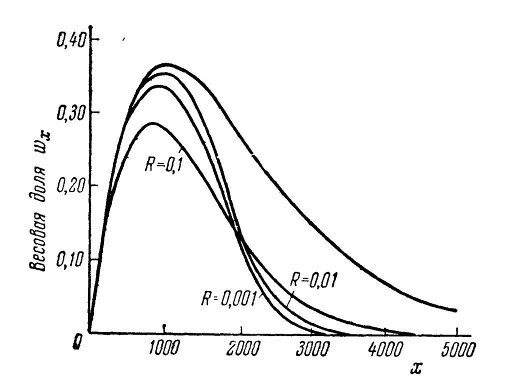


Рис. 2. Распределение внутри узкой фракции, выделенной из полимера, МВР которого характеризуется верхней кривой (по Флори)

Рис. 3. Теоретическое распределение внутри узких фракций, образующихся при фракционировании полимера, МВР которого характеризуется верхней кривой; $R = 10^{-3}$ (пунктирные линии показывают МВР полимера, остающегося в разбавленной фазе, после осаждения очередной фракции)

Как видно из рисунка, методы фракционирования, основанные на растворимости полимеров, не могут привести к выделению индивидуальных молекул полимера, а приводят лишь к выделению фракции, обладающей более или менее узкой кривой распределения в зависимости от значения R. Шульц [9] показал, что теоретически фракционирование методом дробного осаждения должно приводить к получению «узких» фракций с довольно широким распределением, как это показано на рис. 3.

Распределение внутри узкой фракции, согласно Шульцу, зависит как от функции распределения исходного полимера $m_{p(\bullet)} = f_{(p)}$, так и от коэффициента распределения (δ), принятого при фракционировании. Коэффициент распределения

$$\delta = \frac{c_1 v_1}{c_2 v_2},$$

где c_1 — концентрация полимера в разбавленной фазе; c_2 — концентрация полимера в коацервате; v_1 и v_2 — объемы разбавленной фазы и коацервата.

Для первой фракции:

$$m_{p(1)} = m_{p(0)} \frac{\delta}{1+\delta}, \qquad (6)$$

а остаток в разбавленной фазе

$$m_{p(2)} = m_{p(0)} \frac{1}{1+\delta}. \qquad (7)$$

Графически это показано на рис. 4.

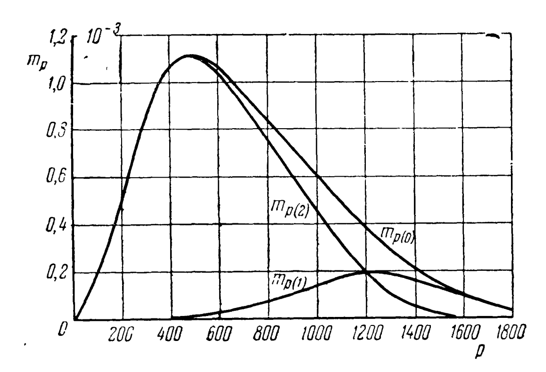


Рис. 4. Функции распределения полимера $m_{p(0)}$ и «выделенных» из него двух фракций ($m_{p_{(1)}}$ и $m_{p_{(2)}}$)

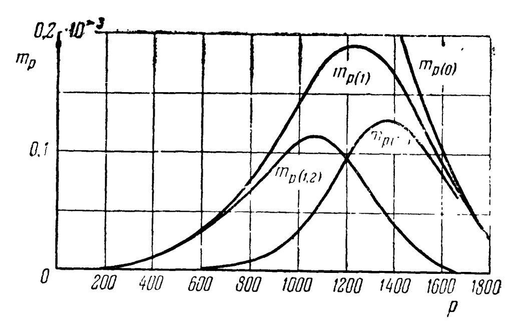


Рис. 5. Результаты повторного «фракционирования» фракции $m_{p_{(1)}}$

При повторном разделении выделенной фракции дробным осаждением можно получить две новые фракции с более узкой кривой МВР (рис. 5).

Скотт [12], исходя из аналогичных предпосылок, теоретически показал, что решающим условием успешного разделения полимеров на узкие фракции является применение сильно разбавленных растворов. Это положение наглядно иллюстрируется теоретическими кривыми распределения по молекулярному весу внутри узкой фракции в зависимости от концентрации (рис. 6).

Как видно из кривых, величина максимума, т. е. однородность фракции, зависит от концентрации. Положение максимума по оси абсцисс будет зависеть от природы растворителя.

К общим закономерностям процессов фракционирования нужно отнести также то, что более низкомолекулярные продукты разделяются значительно легче, чем высокомолекулярные.

Это положение хорошо иллюстрируется тройной фазовой диаграммой для системы полимер—растворитель—осадитель (рис. 7) [13].

Из диаграммы видно, что расхождение кривых, соответствующих отдельным фракциям, увеличивается с понижением концентрации и молекулярного веса.

Важнейшим условием для получения воспроизводимых результатов при фракционировании любым методом является строгое соблюдение и регулирование температуры.

Безусловно, при фракционировании высокомолекулярных соединений различных конкретных классов будут иметь место свои условия, как в отношении подбора растворителя, так и в отношении подбора концентрации. Для полимеров, имеющих активные или полярные группы на концах цепи, фракционирование значительно затруд-

няется вследствие возможности образования ассоциированных частиц [14].

Растворимость полимеров с полярными группами определяется в основном энергетическим фактором, а не энтропийным. Исходя из этого, Гликман [15] объясняет явление выпадения осадков из полимеров тем, что тепловой эффект растворения (q) приобретает отрицательное значение, превосходящее по абсолютной величине энтропийный эффект T в уравнении Бренстеда — Мейера:

$$N_{\text{нас}} = e^{z(q+Ts)/RT}, \tag{8}$$

где $N_{\text{нас}}$ — молярная доля полимера в насыщенном растворе; z — число звеньев в молекуле; $s = \frac{\Delta s_{\text{изб}}}{z}$ — избыток изменения энтропии над идеальной, при переходе молекулы в другую фазу, отнесенный к одному звену.

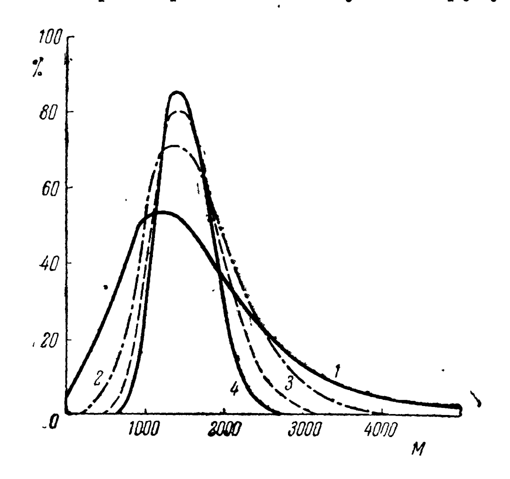


Рис. 6. Влияние концентрации раствора на результаты фракционирования

Концентрации: $1 - 10^{-2}$; $2 - 10^{-3}$; $3 - 10^{-4}$; $4 - 10^{-5}$

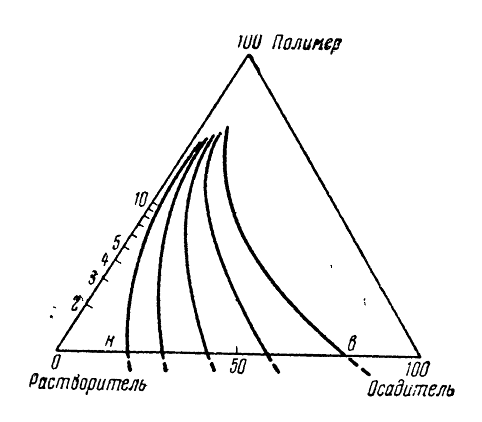


Рис. 7. Фазовая диаграмма для системы полимер — растворитель — осадитель

н — низкомолекулярный образец; в — высокомолекулярный образец

Поэтому, как указывает Гликман, при разделении дробной экстракцией полимеров, имеющих большое количество групп, способных образовать водородные связи, необходимо применять метод постепенного повышения температуры, а не метод изменения состава (т. е. растворяющей способности) растворителя. Это положение было проверено Гликманом и Шубцовой [16] на примере фракционирования агара.

Так как фракционирование любым методом является весьма продолжительной операцией, необходимо соблюдать определенные предосторожности, нарушение которых может привести к большим ошибкам.

Прежде всего необходимо предохранять растворенный полимер или осадки от деструкции и структурирования под действием тепла, света и кислорода воздуха. Необходимо указать, что полимеры различных классов чрезвычайно чувствительны к таким воздействиям и претерпевают существенные изменения, хотя обычно принято считать, что раз не происходит заметного изменения механических свойств, то и молекулярные характеристики остаются неизменными.

Структурирование полимеров под влиянием кислорода и света, как правило, приводит к расширению кривой МВР, а термическая деструкция в отсутствие кислорода — к снижению среднего молекулярного веса, а в случае наличия активных групп ведет к структурированию и расширению кривой МВР. Многие гетероцепные полимеры подвержены гидролизу под влиянием кислот и щелочей, что приводит к снижению среднего молекулярного веса.

Особенное внимание должно быть уделено к установлению химической однородности взятого для фракционирования полимера. Неоднородность состава и строения, как, например, различие в соотношениях компонентов в сополимерах, различие в степени замещения в полимераналогах, одновременное наличие разветвленных и линейных структур, регулярность (или отсутствие регулярности) в чередовании структурных единиц в сополимере и другие возможные особенности строения могут сильно исказить истинную картину МВР, определяемую методами фракционирования.

Образцы полимеров, взятые для фракционирования, должны быть тщательно очищены от посторонних примесей, лучше всего путем переосаждения и последующего высушивания выделенного осадка в вакууме, возможно при низкой температуре. При переосаждении полимера для получения однородного и легко фильтрующегося осадка необходимо прибавлять раствор полимера в осадитель (а не наоборот!) при энергичном перемешивании.

Хершфельд и Аллен [17] предложили весьма простой и удобный метод для переосаждения полимеров из растворов, позволяющий получать хорошо фильтрующиеся и легко отмывающиеся мелкие осадки. Так, для осаждения поливинилбутираля из изопропанола предложена следующая методика.

К спиртовому раствору полимера добавляют 5-кратный объем бензола, однако при этом полимер еще не высаживается. Затем в нижний слой смеси осторожно прибавляют двойной объем воды и при быстром встряхивании во всей системе появляется мелкодисперсный осадок в виде суспензии. Осадок быстро отфильтровывают через стеклянный фильтр при хорошем перемешивании. Затем осадок промывают путем диспергирования в смеси бензола и воды при перемешивании и снова фильтруют. Около 3,5—5% полимера при применении этого метода остается в растворе. Лучшее перемешивание способствует более полному осаждению без существенного фракционирования.

Выбор метода фракционирования производится в зависимости от поставленной цели, но с учетом особенностей химической природы полимера и применяемых растворителей. Так, например, если фракционирование преследует препаративные цели, т. е. выделение узких фракций с целью изучения зависимости свойств полимеров (механических, реологических и т. п.) от молекулярного веса, целесообразнее прибегать к одной из разновидностей методов дробного осаждения или дробного растворения. При этом необходимо иметь в виду, что широко распространенный в лабораторной практике метод дробного осаждения связан с применением больших объемов растворителей и требует длительного времени. Так, например, Мерц и Рэц [18] с целью получения большого числа фракций по 100—200 *г* работали с объемами растворителей порядка 900 *л*.

Дробное экстрагирование требует меньшего количества растворителей, но при этом имеются определенные трудности в достижении равновесия между экстрактом и полимером, особенно при фракционировании сильно набухающих высокомолекулярных гелей. Если требуется установить лишь функцию МВР, то можно пользоваться аналитиче-

скими методами. Наиболее надежным для этой цели является исследование скорости седиментации в ультрацентрифуге в комплексе с изучением вязкости. Однако применение ультрацентрифуги доступно ограниченному кругу лабораторий.

Турбидиметрическое титрование является быстрым и удобным методом для получения сравнительной картины распределения по молекулярному весу, если данный полимер достаточно изучен. Однако при переходе к изучению нового полимера каждый раз необходимо проводить весьма сложную процедуру «калибровки» полученной кривой осаждения по узким фракциям полимера с известным молекулярным весом. При этом предложенные методы такой «калибровки» не являются безупречными.

1. МЕТОДЫ ДРОБНОГО ОСАЖДЕНИЯ

Методы дробного осаждения являются наиболее распространенными и применялись для характеристики полидисперсности еще в ранних работах Штаудингера, Жукова и других. За последние 20 лет было опубликовано большое число работ, посвященных как теории фракционирования осаждением из растворов (Шульц, Скотт, Флори, Гликман и др.), так и разработке различных методов, отличающихся друг от друга по принципу получения фракций (см. табл. 6) или в деталях эксперимента.

По мнению большинства исследователей, методы дробного осаждения дают воспроизводимые результаты и позволяют получить в большинстве случаев фракции с достаточно узким распределением. Но даже 85-кратное фракционирование, как было показано Штаудингером [19], не позволяет выделить индивидуальных полимергомологов, даже в случае сравнительно низкомолекулярных полимеров. Сущность методов дробного осаждения сводится к выделению более высокомолекулярной части нарушением термодинамического равновесия путем ступенчатого изменения состава растворителя (добавка осадителя), изменения концентрации раствора (испарением части растворителя при постоянной температуре) или понижением температуры.

Обычно стараются получить при осаждении небольшие фракции с последовательно снижающимся молекулярным весом и по возможности одинаковые по количеству. Некоторые исследователи указывают на целесообразность применения обратного порядка путем осаждения большей части полимера (суммативной фракции) и выделения из разбавленной фазы путем испарений низкомолекулярной фракции. Путем последовательной обработки суммативной фракции выделяют другие фракции со все повышающимся средним молекулярным весом. Успех при любом варианте разделения полимеров зависит от правильного выбора растворителя (или смеси растворитель—осадитель), от применения малых концентраций, строгого соблюдения температуры и тщательности в работе.

Методы фракционного осаждения, как указывалось выше, связаны с применением больших объемов. Действительно, если принимать во внимание, что начальные концентрации раствора должны быть порядка 0,5—1%, то для фракционирования 20 *г* полимера (с отбором 10—20 фракций весом по 1—2 *г*) необходимо исходить из 2—4 *л* исходного раствора.

Имеются весьма различные соображения о количестве отбираемых фракций и о порядке фракционирования. Многие авторы склонны к тому, чтобы отбирать возможно большее количество фракций (если они не очень малы по весу). Однако теоретические исследования показывают [20], что при данной начальной концентрации раствора оп-

тимальное количество фракций быстро приближается к своему предельному значению. Так, например, указывается, что при $R=2{,}5\cdot 10^{-2}$ бесполезно делить полимер более чем на 5 фракций, а при $R=2{,}5\cdot 10^{-3}$ — более чем на 10 фракций и т. д. Более эффективным, по мнению многих исследователей [4, 9, 12, 20], является повторное фракционирование первоначально полученных фракций на более однородные по молекулярному весу. Для наглядности на рис. 8 и 9 показана сравнительная эффективность разделения предполагаемых искусственных бинарных смесей полимеров ($M=800$ и $M=1200$) при различных концентрациях исходного раствора [21].

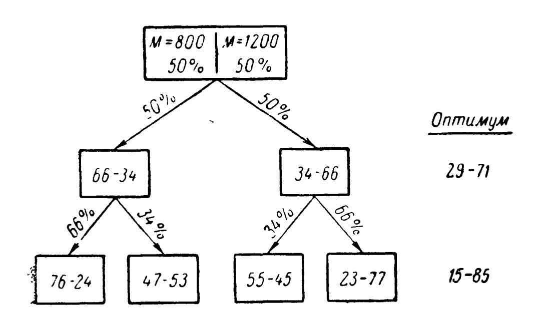


Рис. 8. Рассчитанная эффективность разделения **бинарной смеси** методом дробного осаждения при $R=10^{-2}$.

Цифры в прямоугольниках — процентный состав исходных полимеров в получаемых фракциях при «реальном» разделеиии с отбором двух фракций в известных соотношениях; цифры справа — предельная возможность разделения при отборе оптимального количества фракций

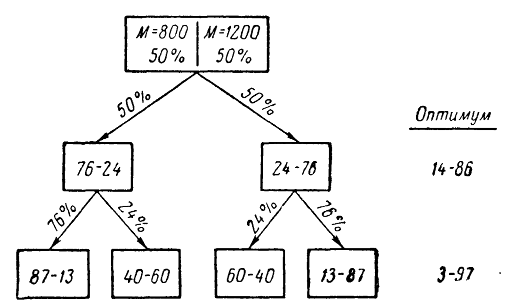


Рис. 9. Рассчитанная эффективность разделения бинарной смеси при $R=10^{-3}$

Цифры — то же, что и на рис. 8

Необходимо указать, что повторное фракционирование (даже без выделения полимера из коацервата) требует большой затраты труда и времени.

При многократных повторных операциях оно становится малоэффективным и не дает желательных результатов [22].

Некоторые авторы указывают, что при применении достаточно разбавленных растворов ($R=10^{-4}$—10^{-5}) и отборе большого числа фракций в повторном фракционировании необходимости нет. Так, например, Вагнер [23], применив метод дробного осаждения поливинилацетата из низкоконцентрированных растворов, выделил 16 фракций, 10 из которых были повторно разделены на 20 фракций. Оказалось, что отношение $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ после вторичного фракционирования имеет ту же величину, что и после первого фракционирования.

Для повышения эффективности разделения при дробном осаждении Скотт [21] предлагает комбинированный метод, заключающийся в том, что выпавший при осаждении коацерват подвергается экстрагированию с удалением примерно 20% за счет низкомолекулярной части. Как видно из рис. 10, такой прием должен позволить получить несколько более узкие фракции с более ярко выраженным максимумом (сплошные кривые), по сравнению с дробным осаждением без дополнительной экстракции (пунктирные кривые).

Ховард [24] нашел, что при фракционировании найлона-66 методом дробного осаждения форма кривых МВР зависит от повторности фракционирования. Как видно из кривых, приводимых на рис. 11, при первом фракционировании (6 фракций) наблюдается очень узкое распределение (кривая *1*), при повторных фракционированиях кривая распределения все более расширяется, а распределение внутри каждой фракции сужается.

Пасынский [25] указывает, что при фракционировании поликапронамида (перлон) не происходит существенного изменения распределения и что кривые МВР фракции сходны с распределением нефракционированного образца.

Растворителей, пригодных для фракционирования, очень мало. Они или слишком хорошо растворяют полимер, или не растворяют вообще. Наиболее приемлемым явился бы «идеальный» растворитель (в особенности для осаждения с понижением температуры или испарением растворителя), подбор которого, как известно, весьма затруднителен по ряду причин (см. гл. IX, стр. 284). Поэтому часто применяют

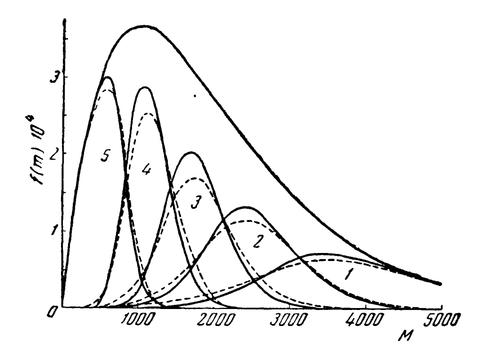


Рис. 10. Сравнительные кривые МВР при однократном дробном осаждении (пунктирные кривые) и последующей экстракции осадка (сплошные кривые). Верхняя кривая — функция МВР исходного полимера $R = 10^{-3}$

1—5 — номера фракций

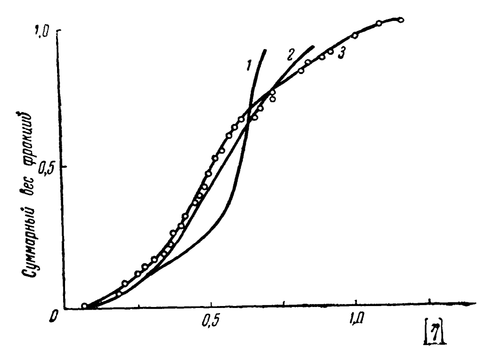


Рис. 11. Кривые МВР полигексаметиленадипинамида (найлон-66) в зависимости от кратности фракционирования

1 — первый тур, 6 фракций, *с*=7 *г/л*; *2* — второй тур, *4—6* повторных фракций, *с*=4 *г/л*; *3* — третий тур, 45 фракций, *с*=2 *г/л*

двухкомпонентную смесь растворителя и осадителя при любом из методов дробного осаждения. При выборе системы необходимо подбирать такие компоненты, чтобы растворитель и осадитель смешивались во всех соотношениях во всем диапазоне рабочей температуры. Необходимо также, чтобы осаждение происходило не слишком резко, но и в то же время достаточно полно при наличии сравнительно небольших количеств осадителя.

Подбор растворителя и осадителя производится опытным путем. В начале проверяют (если нет табличных данных) смешиваемость растворителя и осадителя. Затем, как это было предложено еще Медведевым и Денисовым [26], проводят пробное осаждение по мутности или снимают кривую турбидиметрического титрования [27] и далее проверяют полноту осаждения путем испарения разбавленной фазы. Нормально должно осаждаться не менее 90% полимера. Кривая турбидиметрического титрования не должна быть особенно крутой, т. е. осадок должен выпадать не сразу, а постепенно по мере прибавления осадителя. Резкое выпадение осадка часто связано с образованием ассоциатов, что особенно характерно для полимеров, имеющих активные концевые группы [14].

Менчик [28] исследовал фракционирование поливинилхлорида в различных системах растворитель — осадитель и изучил зависимости характеристической вязкости фракций ($1/\eta$) от порога осаждения γ (объемной доли осадителя, вызывающей осаждение). Было показано, что для фракционирования пригодны системы тетрагидрофуран — вода и циклогексанон — этиленгликоль, характеризующиеся линейной зависимостью $1/\eta$ от γ. Системы, состоящие из тетрагидрофурана и циклогексанона как растворителей и спиртов бутилового, метилового и амилово-

го как осадителей, характеризуются значительными отклонениями зависимостей $1/\eta - \gamma$ от линейной и не пригодны для фракционирования. По-видимому, этот метод подбора систем представляет определенный интерес и для других классов полимеров. Подбор смешанного тета(θ)-растворителя для хорошо изученных типов полимеров может быть сделан на основании изучения вязкостей фракций с известным молекулярным весом [29] (см. гл. IX, стр. 284).

Нам представляется, что дать универсальную методику дробного осаждения, пригодную для всех систем полимер — растворитель — осадитель, невозможно.

Ниже приводятся наиболее интересные примеры применения методов дробного осаждения применительно к различным классам высокомолекулярных соединений. Знакомство с этими примерами поможет работающему выбрать наиболее приемлемую методику с учетом особенностей изучаемых полимеров и технических возможностей.

Дробное осаждение можно осуществить, используя простую аппаратуру.

Простой прибор, весьма удобный для дробного осаждения, описан Холлом [10] (рис. 12).

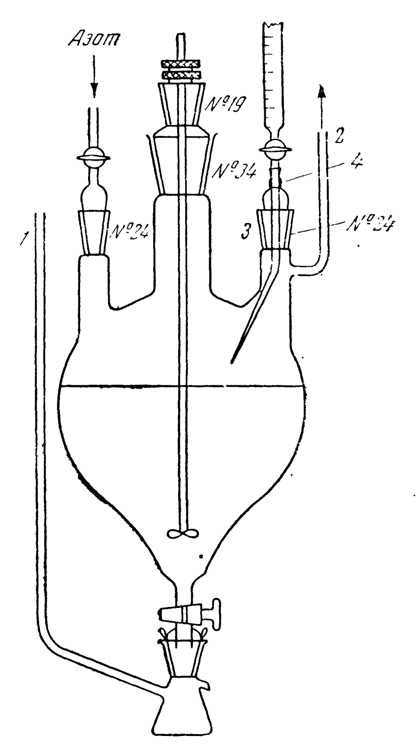


Рис. 12. Прибор для дробного осаждения

1, 2 — уравнительные трубки; *3* — тубус для бюретки; *4* — эластичная муфта

При разделении полиизобутилена методом фракционного осаждения Флори [11] получил воспроизводимые результаты для смесей с самыми различными функциями распределения, применяя следующую методику [30].

15—25 *г* полиизобутилена растворяют в 2—3 *л* бензола. Осаждение проводят при 25° С чистым и сухим ацетоном, который прибавляют небольшими порциями. Каждый раз для высаживания полимера ацетон прибавляют до появления устойчивой при данной температуре мути, затем осадок растворяют путем перемешивания и нагревания в течение 2 час. Полученный гомогенный раствор помещают в термостат, в котором поддерживается температура 25° С ± 0,05°. Перемешивание продолжают в течение 30 мин., а затем мешалку удаляют. Гелеобразный осадок медленно, в течение 2 час., оседает на дно. Маточный раствор удаляют декантированием. Полученный осадок растворяют в 1 *л* теплой смеси бензола и ацетона, взятых в первоначальном соотношении (около 100 *мл* бензола на 1 *л* ацетона).

После повторного осаждения (как в первый раз) и отделения жидкости осадок промывают метанолом и высушивают в вакууме при 70° С. Сборную жидкость после двух осаждений (т. е. после отделения первой фракции) выпаривают до малого объема при 60° С в токе воздуха[1] до удаления ацетона и разбавляют бензолом до 2 *л*.

Осаждение следующих фракций и их переосаждение проводят точно так же, как и при выделении первой фракции.

---

[1] Лучше в токе азота, так как при этой температуре кислород воздуха вызывает значительное окисление и деструкцию полиизобутилена и других полимеров.

В данной методике осуществляется до некоторой степени принцип повторного фракционирования при различных концентрациях исходного раствора — при первом переосаждении $c=10^{-2}$, при повторном $c=10^{-3}$, что безусловно дает хороший эффект.

Указанный выше метод был успешно применен для выделения достаточно больших фракций [31] с целью изучения влияния степени полидисперсности на некоторые механические свойства бутилкаучука. При этом вначале полиизобутилен был разделен на 9 фракций (с мол. весом от 50 000 до 545 000), которые затем компаундировались в различных соотношениях и вариациях для получения смесей с различными функциями распределения.

Сходная методика была применена для разделения полиэфиров, полученных поликонденсацией дикарбоновых кислот и гликолей [32].

В качестве растворителя применяют очищенный сухой бензол, осадителем служит легкий петролейный эфир с т. кип. 32—50° С. Начальная концентрация растворов, приготовленных для осаждения первой фракции, 20 *г/л*.

Навеску полиэфира, помещенную в колбу Эрленмейера с механической мешалкой, растворяют в бензоле; раствор помещают в водяной термостат, в котором его выдерживают в течение 20 мин. при 20° С ± ±0,02°. После этого в энергично перемешиваемый раствор из бюретки осторожно приливают осадитель до появления устойчивой мути, далее приливают избыток, около 10 *мл*, осадителя. Образовавшаяся устойчивая муть полностью исчезает при перемешивании раствора в течение 10—15 мин. при 25° С. Затем температура медленно снижается до 20° С и раствор оставляют при этой температуре без перемешивания до полного оседания полиэфира. Во всех случаях коацерват полиэфира высаживался в жидком виде.

В случае более высокомолекулярных фракций оседание жидкого полиэфира продолжалось 30—40 мин., менее высокомолекулярных фракций — несколько часов.

Смесь растворителя и осадителя декантируют, осадок промывают в течение часа при перемешивании смесью бензола и петролейного эфира, взятых в соотношении, которое соответствовало моменту появления устойчивой мути при первоначальном осаждении. После стояния верхний разбавленный слой декантируют, осадок промывают чистым петролейным эфиром. Выделенную фракцию высушивают в вакууме до постоянного веса.

После извлечения полиэфира из колбы остаток его смывают со стенок колбы бензолом и после испарения бензола взвешивают. Вес остатка прибавляют к весу выделенной фракции.

Из раствора, оставшегося после осаждения первой фракции, отгоняют петролейный эфир на водяной бане при атмосферном давлении, затем при 15—20 *мм* остаточного давления и температуре 30—40° С отгоняют часть бензола с таким расчетом, чтобы концентрация полиэфира при осаждении последующей фракции была такой же, как и при осаждении предыдущей фракции.

Осаждение последующих фракций проводят точно так же, как и первой. Некоторая часть полиэфира (около 10%) не высаживалась даже большим избытком петролейного эфира. Поэтому последнюю фракцию выделяют путем отгонки смеси бензола и эфира в вакууме досуха.

Ховард [24] считает, что для разделения полигексаметиленадипинамида (найлон-66) методом фракционного осаждения наиболее подходящей парой, чрезвычайно чувствительной к изменениям температуры и малейшему нарушению соотношения растворитель/осадитель, является крезол — циклогексан, применение которой дает жидкие осадки. Осво-

бождение полимера от захваченного осадителя достигается простым испарением, а удаление крезола — отгонкой с водяным паром. Специальными опытами было показано, что такой метод выделения дает 100%-ный выход и не ведет к понижению вязкости (вследствие возможного гидролиза). Фракционирование проводилось при 25° С; для полного отделения жидкого осадка раствор после добавления осадителя оставлялся на сутки. Последняя фракция высаживалась избытком метанола.

Ховард [24] применил ступенчатое фракционирование: 10 *г* полиамида разделялись вначале на 6 фракций при концентрации раствора 7 *г/л*. Далее каждая фракция делилась на 4—6 частей при концентрации раствора 4 *г/л*. Семь из этих вторичных фракций повторно

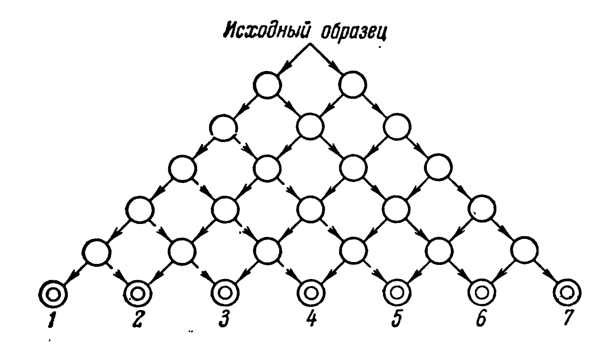


Рис. 13. Схема фракционирования по методу «треугольника»

Стрелки к нижнему левому углу показывают осадок (коацерват), к нижнему правому углу — маточный раствор; *1—7* — номера фракций

фракционировались при концентрации раствора 2 *г/л*. Таким путем было получено 45 фракций. Общий выход составил 94%. Кривые МВР, полученные при различных концентрациях раствора и на разных ступенях фракционирования, приведены на рис. 11.

На примере фракционирования нитроцеллюлозы дробным осаждением водой из ацетонового раствора Мефрои-Бигет [33] показано, что весьма удобным приемом для дробного осаждения является так называемый метод «треугольника», схематически изображенный на рис. 13. По этой схеме в первом туре в раствор полимера добавляется столько растворителя, чтобы выпала примерно половина растворенного вещества и таким образом получают осадок (О) и маточник (М). Осадок в свою очередь разделяется повторно на осадок O_1 и маточник M_1, а маточник — на осадок O_2 и маточник M_2. Маточник M_2 и осадок O_1 соединяют вместе. Таким образом, во втором туре получают три фракции, в третьем туре четыре, в n-туре $n+1$ фракций. По мере возрастания числа туров разница между молекулярными весами крайних фракций постепенно увеличивается ввиду эффективного отмывания низкомолекулярных «хвостов». Фракции, получаемые таким способом, имеют достаточно узкую кривую МВР, имеющую более симметричный вид, что позволяет более точно рассчитать общую кривую МВР. Метод требует меньше времени, чем однократное фракционирование с отбором большого числа фракций. Фракционирование, например, полистирола методом треугольника сравнительно на небольшое число фракций дало кривые МВР, сходные с результатами однократного фракционирования на большое число фракций [34].

Метод осаждения по схеме треугольника был успешно применен [35] для разделения поликарбонатов на 7 фракций, резко отличающих-

ся по своим свойствам. Сравнение полученных данных с результатами однократного дробного осаждения поликарбонатов (из метиленхлорида или тетрагидрофурана) показало удовлетворительную сходимость результатов.

Для разделения полиамидов на фракции предлагается [36] применять метод фракционного осаждения «снизу — вверх», т. е. вначале высадить бо́льшую часть полимера и выделить из раствора низкомолекулярную фракцию. Затем растворить полученный при первом высаживании осадок и высадить из раствора бо́льшую часть растворенного полимера и т. д. Такой прием, по мнению автора, дает фракции с более узким распределением, чем это имеет место при последовательном высаживании фракций, начиная с наиболее высокомолекулярной (сверху — вниз)., Автор считает также, что метод ступенчатого фракционирования, впервые широко примененный для полиамидов Тейлором, обеспечивает наиболее совершенное разделение, как это видно из рис. 14, где приведены сравнительные кривые распределения, полученные на основе однократного и ступенчатого фракционирования. Кривая *2* показывает степень однородности первой фракции (результаты двух параллельных опытов).

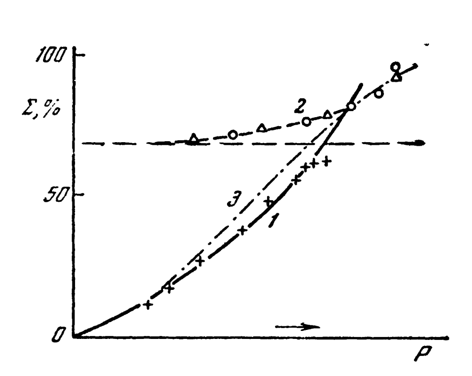


Рис. 14. Влияние повторности фракционирования на получение кривых МВР

1 — первое фракционирование; *2* — повторное разделение первой фракции; *3* — результирующая кривая из двух фракционирований

Коппик и др. [37] предложили метод разделения полимера на «суммирующие» фракции, который позволяет быстро оценить кривые МВР, что особенно важно для полимеров, подверженных быстрым изменениям в растворах.

Для этой цели навеску полимера растворяют в подходящем растворителе и к нему медленно добавляют сравнительно большой объем (1/3) плохого растворителя, что вызывает выпадение небольшого осадка, смесь центрифугируют, осадок отбрасывают, а из фильтрата выделяют полимер и по его весу вычисляют количество (в вес. %) невысадившегося полимера; средняя степень полимеризации (**P**) этого полимера оценивается вискозиметрически или методом, позволяющим получить средневесовую величину ($\overline{M}_w$).

Далее эту процедуру повторяют со второй навеской полимера, но применяют уже более эффективный осадитель, чтобы высадить больше полимера.

Таким же образом может быть проведено любое число высаживаний. Для удобства фракционирования каждый раз берут равный объем раствора. Откладывая по оси абсцисс P, а по оси ординат $F_{(p)}$, получают суммирующую кривую распределения (рис. 15).

Из данных, приведенных на рис. 15, можно перейти к интегральной кривой распределения (рис. 16), выражающей зависимость $F_{(p)}$ от степени полимеризации условно гомогенной фракции. Для этой цели пользуются уравнением

$$\overline{P} = \frac{\overline{P}_1 F_1 - \overline{P}_2 F_2}{F_1 - F_2}, \tag{9}$$

где $\overline{P}_1$, $\overline{P}_2$ — средние степени полимеризации соседних фракций;

F_1, F_2 — весовые доли полимера в соответствующих фракциях.

Дифференциальная кривая $G(p)=f(P)$ строится на основании интегральной графическим методом:

$$G'(\bar{p})=d[F(\bar{p})]/dP. \qquad (10)$$

Этот метод был применен для изучения МВР гидратцеллюлозы в 8%-ном растворе едкого натра.

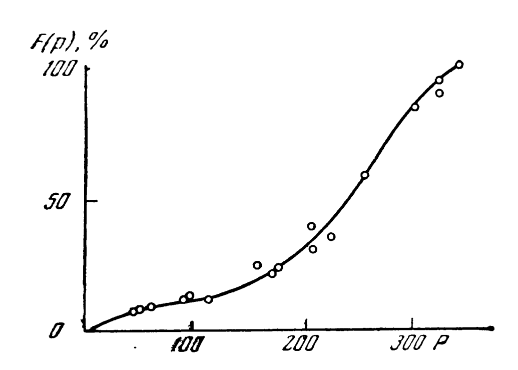


Рис. 15. «Суммирующая» кривая МВР гидратцеллюлозы из древесины

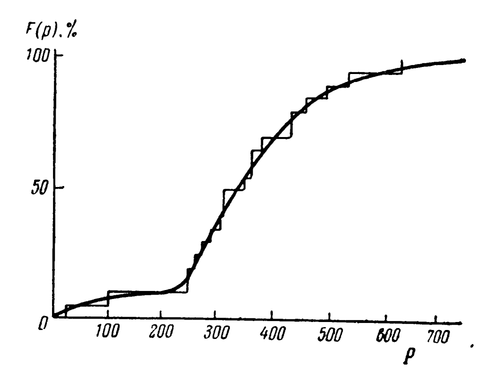


Рис. 16. Интегральная кривая МВР гидратцеллюлозы, построенная на основании суммативного фракционирования

Брода и др. [38] детально анализировали результаты фракционирования различными методами. Они считают, что метод деления на суммирующие фракции дает хорошо воспроизводимые результаты, близко совпадающие с теорией, свободен от многих ошибок, связанных с количеством и размерами отбираемых фракций, и требует мало времени и меньшее количество растворителя. Здесь могут быть лишь систематические ошибки, связанные с особенностями поведения полимера в выбранной системе полимер — растворитель. Отклонение рассчитанной функции распределения по степени полимеризации от реальной здесь меньше, чем при обычном фракционировании. На рис. 17 представлены сравнительные кривые распределения, полученные тремя независимыми методами.

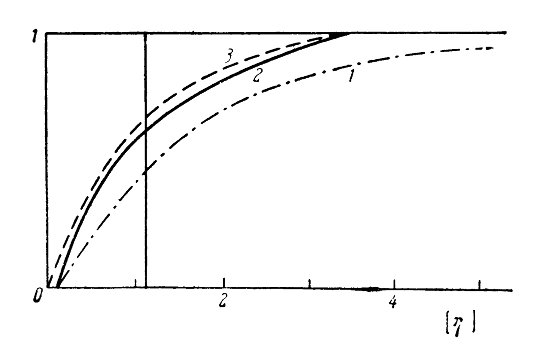


Рис. 17. Сравнительные кривые МВР, полученные тремя независимыми методами

1 — дробное растворение; *2* — суммативное фракционирование; *3* — дробное осаждение

Для фракционирования полиметилметакрилата рекомендуются [39] следующие два варианта метода дробного осаждения.

Первый вариант. К 0,5%-ному раствору полимера в ацетоне приливают из бюретки 50%-ный водный ацетон до появления осадка. Затем смесь нагревают до растворения осадка и оставляют на ночь при 27,00° С±0,02°. За это время осадок выпадает снова. После отделения выпавшего осадка первой фракции маточный раствор декантируют и осадок переносят во взвешенный сосуд. Аналогичным образом выделяют последующие фракции. Последнюю фракцию извлекают упариванием растворителя досуха.

Второй вариант. К 0,5%-ному раствору полимера в ацетоне приливают водный ацетон при 35° С до появления осадка. Затем смесь

нагревают до растворения осадка. Первая фракция осаждается при стоянии в течение ночи при 35° С. Последующие фракции осаждаются при постепенном понижении температуры в интервале от 30 до 0° С и выделяются таким же способом, как первые фракции.

Оба варианта позволяли разделить полимер на 20 фракций. Вес фракций колебался в пределах 0,2—1,0 *г*.

Шпенгер [40] рекомендует следующий метод работы, позволяющий построить кривую распределения без проведения разделения.

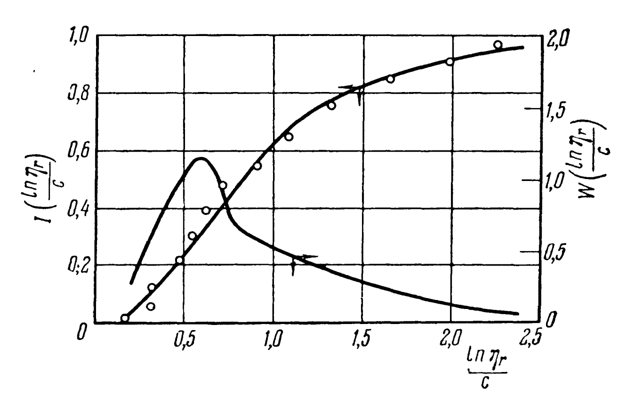


Рис. 18. Кривые МВР полиэтилена низкого давления

Определенное количество разбавленного раствора высокомолекулярного соединения помещают в разные взвешенные склянки и добавляют в них разные количества осадителя, до выпадения заметных количеств осадка. Затем смесь нагревают до полного растворения выпавших осадков. При охлаждении медленно выпадают осадки, освобожденные от низкомолекулярных примесей.

При помощи метода осаждения были исследованы [41] МВР различных типов каучуков (пербунан, неопрен, натуральный каучук), а также было исследовано изменение характера распределения в процессе вальцевания.

Промышленные образцы полиэтилена высокого давления были расфракционированы [42] дробным осаждением жидким полиэтиленгликолем (со среднечисловым мол. весом, равным 225) из горячего (80° С) толуольного раствора. В этих условиях полиэтилен выпадает в виде жидкого разбавленного коацервата, содержащего 3—4% полимера в случае фракций с высоким молекулярным весом, и в виде 12—15%-ного коацервата в случае низкомолекулярных фракций. Дифференциальные кривые МВР, построенные с поправкой на гетерогенность отдельных фракций для девяти исследованных образцов полиэтилена с мол. весом до 300 000, т. е. без высокомолекулярного «хвоста», обладают исключительной асимметричностью; значение $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ в среднем ~3,5.

Тун [43] применил метод дробного осаждения для фракционирования полиэтилена низкого давления в системе ксилол (растворитель) — триэтиленгликоль (осадитель); были выделены 10—12 фракций. Было установлено, что полиэтилен типа марлекс-50, как и полиэтилен, полученный разложением диазометана, имеет очень широкую кривую распределения и содержит значительное количество низкомолекулярных фракций (рис. 18).

Полиакрилонитрил был фракционирован [44] из раствора в нитриле молочной кислоты путем осаждения бензолом или толуолом в смеси с этанолом при 35° С. (Толуол или бензол растворяются в растворе поли-

мера только в присутствии этанола.) Последние фракции полимера осаждались при прибавлении избытка эфира, этанола и бензола. Фракции выделялись центрифугированием и промывались смесью бензола с этанолом. Были получены фракции с мол. весом 16000—214000.

Чиампа и Шмидт [45] фракционировали полиакрилонитрил (полученный при полимеризации с применением окислительно-восстановительных систем) дробным осаждением н. гептаном из раствора в диметилформамиде, по методике, рекомендуемой Флори. Полученные кривые распределения, как и в предыдущем случае, отличаются значительной асимметричностью ($\overline{M}_v = 6{,}3 \cdot 10^3 \div 1{,}4 \cdot 10^5$ при наличии максимума при $\overline{M}_v = 25000$).

Чжан Дэ-хэ и др. [46] фракционировали поликапронамид дробным осаждением водой из 1%-ного раствора полимера в 75%-ной НСООН. Один образец был разделен на пять, а другой — на восемь фракций. Дифференциальные кривые распределения для обоих образцов характеризуются наличием очень острого пика и широкого распределения в низкомолекулярной области, что противоречит теории Флори.

Жуков и сотр. [47] при исследовании натрийдивиниловых каучуков пользовались методом фракционного осаждения каучука спиртом из бензольных растворов. Таким путем им удалось разделить образцы натрийдивинилового каучука с $\eta_{уд} = 1$ (для 2%-ного раствора) на 4—6 фракций с $\eta_{уд} = 0{,}7 \div 5{,}6$.

Комаров и Селиванова [48] подробно исследовали условия высаживания натрийдивинилового каучука из бензольных растворов различными спиртами. Они нашли, что повышение температуры и понижение концентрации требуют большого количества осадителей и что химическая природа осадителя оказывает существенное влияние на положение точки высаживания. В порядке возрастающей способности к высаживанию каучука осадители располагаются так: ацетон, пропанол, фенол, этанол, метанол.

Штаудингер [49] методом дробного осаждения этанолом из эфирных растворов разделил гидрокаучук на 5 фракций, резко отличающихся вязкостью растворов.

Большое число работ было посвящено изучению физической и химической неоднородности производных целлюлозы методом дробного осаждения. Так, например, еще в 1920 г. Дюкло и Вольман [50] описали методику фракционирования нитроцеллюлозы путем дробного осаждения его фракций водой из ацетонового раствора.

Согласно данной методике, 110 *г* технической нитроцеллюлозы растворяют в 2 *л* ацетона при непрерывном перемешивании и сюда приливают 1400 *мл* 60%-ного (по объему) водного раствора ацетона. При этом выпадает первая фракция, которую отделяют и высушивают (42 *г*). К маточнику добавляют 1000 *мл* 20%-ного ацетонового раствора и отделяют вторую фракцию (47 *г*). Затем к маточнику добавляют избыток воды: выделяется третья фракция (16 *г*). Каждая из полученных фракций являлась физически гетерогенной и повторно фракционировалась тем же методом. Полученные фракции сильно различались по вязкости растворов, но не по химическому составу.

По существу, методика, примененная Дюкло, была положена в основу работ многих последующих исследований.

Гликман [51] широко применял метод фракционного осаждения при изучении природы растворов нитроцеллюлозы; им были использованы различные растворители: ацетон, бензол, этилацетат. Он использовал также метод осаждения повышением концентрации нитроцеллюлозы в водном ацетоне при отгонке водно-ацетоновой смеси под вакуумом или при обычном давлении и им же этот метод был применен для фракционирования бензилцеллюлозы [52] дробным осаждением спиртом из бензольно-спиртовых растворов. Им изучена также температур-

ная зависимость осаждения и изменение вязкости раствора при добавке осадителя.

Медведев и Денисов [26] высаживанием водой из ацетона получили 9 фракций нитроцеллюлозы, резко отличающихся по своим свойствам.

Для определения количества осадителя, необходимого для высаживания той или иной фракции, они применили предварительное титрование в малых пробах.

Данилов, Гольдфарб и Зайцева [53] успешно применили метод фракционного осаждения для получения чистых препаратов ацетилцеллюлозы. В качестве растворителя был применен ацетон; осадителем служил этиловый эфир.

Ушаков и Геллер [54] фракционировали этилцеллюлозу высаживанием газолином из 4%-ного раствора в этаноле. Они показали, что полученные фракции отличаются не только по молекулярному весу, но и по химическому составу. Механические свойства пленок, полученных из этих фракций, также существенно отличались друг от друга.

С целью разработки стандартного метода определения полидисперсности целлюлозы шесть образцов целлюлозы были подвергнуты параллельному исследованию в 17 лабораториях и определены кривые распределения по принятым в этих лабораториях методам. Большинство определений производилось методом фракционного осаждения. На основании полученных результатов была предложена методика определения полидисперсности целлюлозы, основанная на фракционировании методом дробного осаждения нитратов целлюлозы, полученных в мягких условиях.

По этой методике нитрование производят смесью HNO_3, H_3PO_4 и P_2O_5 (64 : 26 : 10) при 0° С в течение 61 часа при модуле 1 : 100. После отфильтровывания и отжима избытка кислоты образец переносят в 300 *мл* воды при 0° С, промывают водой, стабилизируют трехкратным кипячением по 5 мин. в воде и сушат в течение 1 часа при 50° С.

Для фракционирования навеску нитрата целлюлозы (1,2 *г* при степени полимеризации, равной 250, и 0,2 *г* при 3000) растворяют при встряхивании в 200 *мл* смеси ацетон — вода (91 : 9), переносят в пробирку емкостью 250 *мл* и при температуре 25° С$\pm$0,1° быстро вводят из бюретки нужное количество воды. Осадок центрифугируют в течение 5 мин. при 500 об/мин и декантируют жидкость в другую пробирку для осаждения следующей фракции. Осадок сушат в течение 2 час. при 50° С [55].

Коварская и Липатов [56] путем дробного осаждения этанолом из растворов в этиловом эфире или бензоле разделили натуральный каучук (белый креп) на 6 фракций и установили кривую МВР из вискозиметрических данных.

Коршак и Замятина [57] применили метод фракционного осаждения для разделения полигексаметиленадипинамида на узкие фракции. Авторы нашли, что примененный метод дает кривую МВР с острым максимумом, близким к среднему молекулярному весу.

Указывается [36], что лучшие результаты при фракционировании полиамидов (найлон-6, перлон) получаются при применении системы полиамид — крезол — циклогексан.

Рибникар [58] рекомендует проводить осаждение полиамидов бензином из смеси бензол — крезол. Проверка различных систем показывает, что наиболее удовлетворительные результаты при разделении труднорастворимых полиамидов методом дробного осаждения получаются при применении крезола в качестве растворителя и тяжелых фракций бензина или керосина в качестве осадителя. Для смешанных легкорастворимых полиамидов может быть рекомендован водный спирт в качестве растворителя и вода или эфир в качестве осадителя [59].

Маршал и Мок [60] показали пригодность метода дробного осаждения для фракционирования полиэлектролитов. Принятая ими процедура основана на снижении растворимости полиэлектролита при добавлении в раствор посторонних электролитов. Проведено фракционирование полистиролпарасульфоната натрия из раствора в 4*N* NaJ путем добавления 9,1*N* водного раствора NaJ. NaJ был выбран из-за его хорошей растворимости в воде и наличия общего иона с противоионом полиэлектролита. Полимер был разделен на пять фракций, общий вес которых составлял 42,5% от веса образца. Остальную часть полимера трудно отделить от неорганических солей как путем испарения части воды, так и при дальнейшем добавлении осадителя.

Предложен [61] способ фракционирования фенол-формальдегидных смол путем добавления к их растворам в спирте и диоксане водных растворов нейтральных электролитов, например, NaCl, Na_2SO_4, $BaCl_2$ или насыщенного водного раствора CO_2. При этом вместо высокодисперсной эмульсии, получающейся при добавлении чистой воды, образуется коацерват, исключается химическое взаимодействие (возможные при коагуляции кислотами или основаниями), а при применении в качестве коагулятора CO_2 исключается и загрязнение смолы вследствие адсорбции.

Коагуляция наступает при определенном содержании воды в системе, независимо от концентрации или типа применяемого электролита. С увеличением количества воды последовательно выделяются фракции все более низкого молекулярного веса и более гидрофильные; в коацерватах фракций содержание спирта на 1 *г* смолы последовательно понижается, но во всех фракциях оно выше, чем в исходном растворе. Результаты фракционирования вполне воспроизводимы. Выделение коацерватов смолы по своему существу отличается как от коагуляции лиофобных золей, так и от расслоения смеси жидкостей. Авторы полагают, что процесс проходит в две стадии: 1) понижение растворимости вследствие добавки воды вызывает агрегацию молекул с образованием сольватированных водой и спиртом частиц, 2) происходящее благодаря присутствию электролита изменение структуры дисперсионной среды приводит к слиянию частичек эмульсии, не теряющих при этом своей лиосферы.

Уберрейтер [62], проводя фракционирование низкомолекулярного полиэтилентерефталата путем дробного осаждения лигроином из растворов в крезоле, нашел, что этот метод дает неравномерные по размерам фракции. Основная масса полимера (до 75%) выпадала в первой фракции.

Полиэтилентерефталат был успешно расфракционирован Геллером, Конкиным и Мягковым [63] путем дробного осаждения из смеси фенола и хлорбензола. Исследуя МВР полимеров различной степени завершенности реакции, авторы приходят к выводу о повышении степени однородности полимера по мере углубления процесса поликонденсации.

Савицкая и Френкель [64] осаждением бензином из ацетонового раствора разделили на 6 фракций полифенилметакриламид.

Чинаи [65] детально исследовал фракционирование поли-н. гексилметакрилата в различных системах. Оказалось, что изопропанол является идеальным растворителем для данного полимера, а метилэтилкетон хорошим растворителем.

Метод дробного осаждения в обычном варианте дал хорошие результаты при фракционировании поликарбонатов путем осаждения метанолом из тетрагидрофурана или метиленхлорида [66].

Имеются данные, указывающие, что метод дробного осаждения может быть применен и для разделения сополимеров на фракции, отличающиеся по молекулярным весам.

Так, например, разделение сополимера винилацетата с винилхлоридом рекомендуется проводить следующим путем [66].

Взятую смолу (15 *г*) растворяют в 900 *г* сухого ацетона и высаживают смесью ацетона и воды (50 : 50 по объему), которая прибавляется по порциям (86,0; 29,0; 30,0; 80,0 *мл*). Осаждение проводят при перемешивании в закрытых склянках при постоянной температуре. Осадок разделяют путем центрифугирования. Результаты фракционирования при различных концентрациях исходных растворов (табл. 7) показывают, что кривая распределения зависит от концентрации взятого раствора.

Таблица 7

Фракционирование сополимера винилацетата с винилхлоридом

Концентрация, %	Высажено фракции, %				
	I	II	III	IV	V
10,0	0	57	25	13	5
5,25	0	46	29	18	7
2,70	0	35	31	24	10
1,64	5	23	30	23	14
1,1	6	26	23	21	24
Порядок величины молекулярного веса	20 000—16 000	16 000—12 000	12 000—8000	8000—4000	Ниже 4000

Применив метод фракционного растворения, авторы получили весьма сходные результаты.

Сушкевич и Усманов [67] для характеристики полидисперсности целлюлозы использовали фракционное осаждение азотнокислых эфиров петролейным эфиром из их ацетоновых растворов. Были выделены 8—10 фракций, резко отличающихся по вязкости растворов.

а) Метод дробного осаждения путем ступенчатого испарения растворителя

Этот метод некоторые исследователи применяли для разделения полимеров, растворяющихся при высоких температурах. Преимуществом метода является постепенное уменьшение объема раствора в процессе фракционирования и легкость регулирования размеров фракции по интенсивности помутнения.

Фракционирование путем ступенчатого повышения концентрации удобно проводить в одном растворителе, без осадителя, а в случае применения смешанных систем нужно, чтобы осадитель имел более низкую упругость пара, чем растворитель.

Окамото [68] для фракционирования полихлортрифторэтилена методом дробного осаждения путем испарения растворителя применил аппаратуру, позволяющую работать при повышенных температурах (рис. 19).

По этой методике установку помещают целиком в баню с горячим силиконовым маслом, в котором поддерживается постоянная температура (150° C±0,05°). Около 4 *г* полимера растворяют в смеси 300 *мл* дихлортрифторбензола и 100 *мл* диэтилфталата, которую предварительно помещают в трехгорлую колбу *1*. Всасыванием воздуха через тубус *2*

осуществляют медленное испарение растворителя током воздуха, проходящего из тубуса *2* к тубусу *3*. Как только появляется небольшая мутность, вакуум снимают и раствор подогревают до исчезновения мути. Далее, при постепенном охлаждении до исходной температуры (150° С),

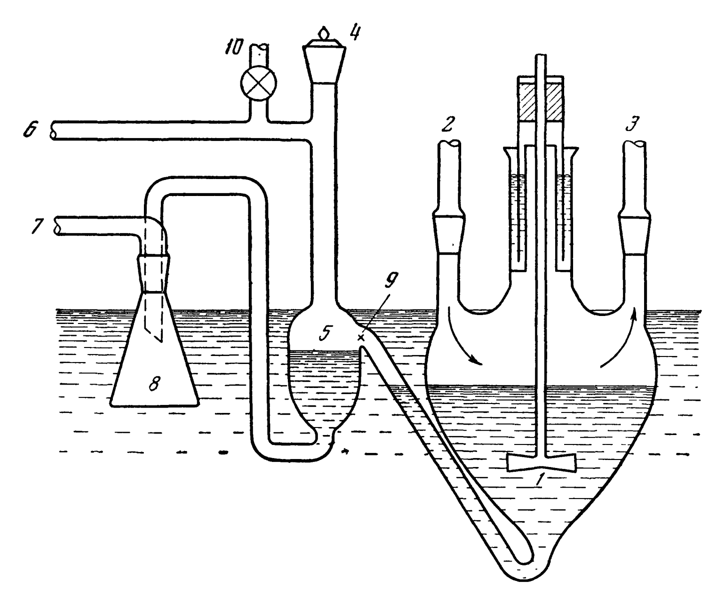


Рис. 19. Прибор для дробного осаждения путем испарения растворителя

на дно колбы выпадает осадок, содержащий наиболее высокомолекулярную часть полимера. Затем через тубус *4* в промежуточную склянку *5* наливают предварительно подогретый растворитель и путем всасывания через трубки *6* и *7* осадок переводят в склянку *5*. Как только последние порции осадка (коацервата) достигают уровня *9* переходной

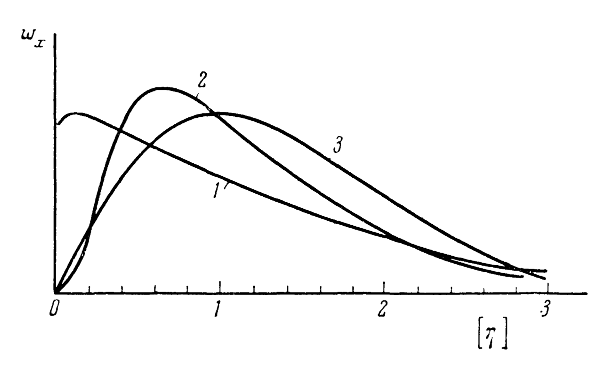


Рис. 20. Дифференциальные кривые МВР полихлортрифторэтилена

1 — Kel-F 270; *2* — Daiflon-B 270; *3* — Daiflon-A 270

трубки, всасывание прекращают путем стравливания вакуума через кран *10*. После полного растворения осадка раствор всасывается через трубку *7* в склянку *8*, которую присоединяют ко всей системе таким образом, чтобы можно было ее легко снять с раствором очередной фракции и вставить туда новую пустую колбочку.

Автором были получены 10 фракций, которые характеризовались по вязкости растворов в трифторпентахлорпропане при 99° С. Найденные

дифференциальные кривые распределения полимера трех марок (Kel-F270, Daiflon-A270, Daiflon-B270) приведены на рис. 20.

Этот метод ранее был применен для фракционирования полистирола из смеси метилэтилкетон — бутанол [69] при температуре 40° С.

Подогретый раствор полимера титровали осадителем до появления мути, которую уничтожали затем добавлением нескольких капель растворителя. Испарялся растворитель под вакуумом при энергичном перемешивании, но с небольшой скоростью, чтобы не было охлаждения системы. Как только вновь появлялась мутность, отгонку растворителя прекращали и систему выдерживали в атмосфере азота до отделения осадка.

б) Метод дробного осаждения с понижением температуры раствора

Готовят раствор полимера (концентрация 1—3%) в термодинамически плохом растворителе или в смеси растворителя и осадителя. При постепенном понижении температуры термостата из раствора выпадает осадок полимера. Сначала выпадают более высокомолекулярные фракции, так как более длинные цепи менее подвижны.

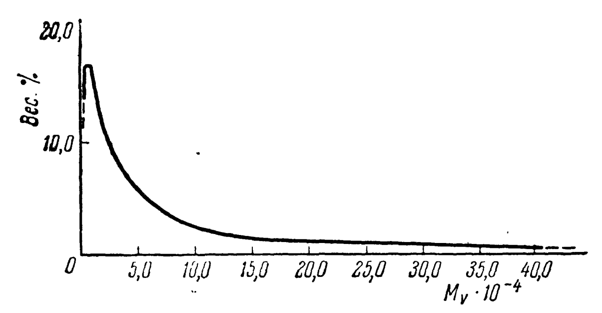


Рис. 21. Дифференциальная кривая МВР полиэтилена высокой плотности

Преимуществом данного метода является возможность работы при постоянном объеме. Однако не всегда низкомолекулярные фракции полимера могут быть выделены полностью только путем охлаждения. В таких случаях необходимо прибегать к добавлению дополнительного количества осадителя после отбора высокомолекулярных фракций.

Кауфман и Уолш [70] определили МВР полиэтилена высокой плотности (линейный полимер) путем постепенного понижения температуры в системе 85% 2-этилгексанол-1+15% декалина. Ими было выделено 7 фракций (90% от веса взятого полимера). На основании определения $\overline{M}_n$ (осмометрически в диэтилбензоле при 110° С) и определения вязкости в тетралине при 130° С найдено соотношение

$$[\eta] = 4{,}35 \cdot 10^{-4} \overline{M}_n^{0{,}76}.$$

Найденная кривая распределения (рис. 21) показывает, что изученный вид полиэтилена высокой плотности является исключительно неоднородным. Максимальное значение молекулярного веса более $4 \cdot 10^5$ при наличии максимума на кривой распределения при $\overline{M}_n = \sim 10^4$.

Этот же прием с некоторыми видоизменениями применялся некото-

рыми другими авторами [71] для фракционирования полиэтилена из растворов в ксилоле или тетралине.

Юберрейтер и сотр. [72] применили метод дробного осаждения для изучения полидисперсности различных типов полиэтилена, полученных полимеризацией при высоком давлении. По этому методу фракционирование проводят в специальном двухстенном сосуде на 5 *л* (*1*), снабженном бюреткой с двойными стенками (*2*) для осадителя и воронкой (*3*) для горячего фильтрования (рис. 22). 10 *г* разрезанного на мелкие куски полиэтилена растворяют при 80° С в 500 *мл* очищенного толуола. При быстром перемешивании (3000 об/мин) в раствор полимера приливают очищенный н.пропанол, нагретый до 80° С, до появления мути, а далее прикапывают некоторый избыток его до начала осаждения. Затем температуру поднимают до 85° С; в течение нескольких минут осадок исчезает. В течение примерно часа температура снижается опять до 80° С, еще через полчаса перемешивание прекращают; выпавший осадок отфильтровывают.

Последующие фракции отбирают таким же образом, снижая температуру осаждения каждой следующей фракции на 2—10° С; предпоследнюю фракцию осаждают при комнатной температуре, а последнюю выделяют испарением фильтрата под вакуумом при 30° С.

Оказалось, что исследованные образцы полиэтилена (8 образцов) имеют весьма отличные друг от друга кривые распределения, разный средний молекулярный вес и различную степень неоднородности.

Рис. 22. Схема прибора для фракционирования с понижением температуры

1 — сосуд для раствора; *2* — сосуд для осадителя; *3* — воронка для горячего фильтрования

Метод дробного осаждения с понижением температуры был успешно применен также для фракционирования полиэтилентерефталата из раствора в диметилформамиде [62]. Так, например, 2,5%-ный раствор полиэтилентерефталата в диметилформамиде вносят в горячем виде (140°С) в сосуд для фракционирования (рис. 22) и начинают медленное охлаждение до появления мути. Осадок собирается в нижний сосуд. Если его недостаточно по объему, то выделяют дополнительное количество осадка осторожным охлаждением. Если вследствие случайного резкого охлаждения выпадает большой осадок, то его полностью растворяют повышением температуры и охлаждение начинают вновь. Образующиеся осадки обладают зернистой структурой и хорошо фильтруются.

В табл. 8 приведены данные фракционирования указанным методом.

Таблица 8

Фракционирование низкомолекулярного полиэтилентерефталата

Температура выпадения осадка, °С	Количество осадка, %	Молекулярный вес*
125	26,6	6300
120	23,4	5300
107	17,2	4400
79	17,2	3100
47	15,6	2000

* Определен химическим методом.

Чинаи [65] для разделения поли-н.гексилметакрилата применил метод дробного осаждения в сочетании с принципом понижения температуры (от 30 до 20° С). В качестве растворителя был использован ацетон, в качестве осадителя — абсолютной этанол. Вначале полимер разделялся на 11 фракций из 3%-ного раствора. Из них отбирались 4 фракции, которые повторно разделялись на 18 фракций из 0,5%-ного раствора. 8 фракций из последних повторно переосаждались из 0,1%-ного раствора.

Аналогичная методика была применена Чинаи для получения узких фракций полиметилметакрилата; в этом случае растворителем служил бензол, осадителем — метанол.

Метод понижения температуры применялся также для фракционирования нитроцеллюлозы из растворов в ацетоне, полиметилметакрилата и полистирола из смесей хлороформа, гептана и метанола [81]..

Для ускорения определения кривой МВР на примере изучения целлюлозы предлагается сократить время, необходимое для отстаивания растворов при охлаждении [74]. Фракционирование проводят с малым количеством раствора. Может быть применено 0,1—0,5 *г* полимера в 200 *мл* растворителя. Предложенная методика дает такие же результаты, как и обычный метод, но занимает только $^1/_5$ времени. В сравнении с обычным методом максимум кривой распределения смещается несколько в сторону бóльших молекулярных весов. Гомогенность фракций зависит от времени выдерживания раствора при осаждении, что обусловлено абсорбцией фракциями низкомолекулярных компонентов и распадом ассоциатов при длительном фракционировании. Установлено, что четкость фракционирования выше из 0,25%-ного раствора, чем из 0,5%-ного.

2. МЕТОД ДРОБНОГО РАСТВОРЕНИЯ

Поскольку растворимость полимеров одного полимергомологического ряда зависит от молекулярного веса, то казалось бы не должно быть принципиальной разницы между методом дробного осаждения и методом дробного растворения. Однако первоначальные исследования Дюкло, Штаудингера и других показали, что выделение низкомолекулярных фракций из твердого полимера наталкивается на методические трудности. Требуется довольно длительный контакт между растворителем и полимером, чтобы в системе устанавливалось равновесие, а не происходило только растворение более доступных, верхних слоев полимера. Последующие более тщательно проведенные работы показали, что дробное растворение дает такие же результаты, как и дробное осаждение, и имеет некоторые преимущества, так как позволяет разделить на любое число фракций очень малые количества полимера и процесс можно легко автоматизировать.

В дальнейшем методы дробного растворения были значительно усовершенствованы и дали более удовлетворительные результаты, чем методы дробного осаждения, как в смысле получения более однородных фракций, так и благодаря малой затрате времени на проведение фракционирования. Особенно большой успех был достигнут, когда к разделению полимеров был применен принцип сочетания равновесного растворения с одновременной дробной экстракцией и десорбцией из тонких слоев полимера, нанесенных на инертные или активные поверхности. Этот принцип давно и успешно применялся для разделения высокомолекулярных компонентов нефтей [75].

В любом из вариантов дробное растворение может быть проведено как путем изменения состава растворителя (последовательно повышая

растворяющую способность), так и путем изменения температуры или сочетания этих методов в едином процессе.

Как и в случае дробного осаждения, при дробном растворении наиболее хороший эффект дают плохие «идеальные» растворители или хорошо подобранные смешанные тета-растворители. Пригодность растворителя (или системы растворитель — осадитель) для фракционирования данного типа полимера необходимо предварительно проверить в малом масштабе путем определения кривой растворимости. Наиболее простой и быстрый метод для этой цели может быть проиллюстрирован на примере определения кривой растворимости ацетилцеллюлозы в смесях ацетона с этанолом или бутилацетатом [76].

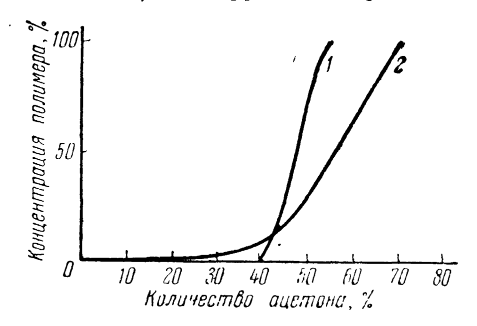


Рис. 23. Кривые растворимости ацетата целлюлозы
1 — смесь ацетон — этанол; 2 — смесь ацетон — бутилацетат

0,25 г полимера помещают в пробирку с притертой пробкой, заливают растворителем и встряхивают в течение 10—15 час. в термостате. Нерастворившуюся часть отжимают центрифугой, отделяют и высушивают до постоянного веса. Аналогичную процедуру проводят параллельно с серией образцов в системах растворитель — осадитель с переменным соотношением компонентов. На основании полученных данных строят график, как это показано на рис. 23.

Как видно из рис. 23, для фракционирования ацетата целлюлозы методом дробного растворения наиболее приемлемой является смесь ацетона с бутилацетатом в соотношениях от 2 : 8 до 8 : 2. В смесях с этанолом кривая растворимости очень крутая, что не позволяет регулировать отбор узких фракций.

Аппаратура для фракционирования может быть применена самая различная. В простейшем случае можно пользоваться круглодонной колбой, снабженной мешалкой и газовводной трубкой для создания инертной атмосферы. В малых масштабах разделение можно проводить в пробирках и стаканчиках с притертой пробкой. Можно пользоваться аппаратами Сокслета или другими приборами для непрерывной экстракции. Для экстракции из тонких слоев предложены также специальные колонки, которые будут описаны в соответствующих методиках. При любом случае очень важно точное регулирование и поддержание постоянной температуры.

Роговин и Глазман [77] показали, что метод фракционного растворения в разработанном ими варианте успешно может быть применен к разделению нитроцеллюлозы на узкие фракции, отличающиеся по вязкости растворов и по молекулярному весу.

Для фракционного растворения нитроцеллюлозы этими авторами применялась смесь ацетон — вода. С уменьшением содержания воды в этой смеси повышалась растворимость нитроцеллюлозы данного образца. Так, в смеси, содержащей 17% воды, нитроцеллюлоза практически не растворялась, а в смеси, содержащей 14% воды, растворялась полностью.

Согласно этой методике, к высушенному препарату колоксилина прибавляют бинарную смесь ацетона и воды с максимально допустимым содержанием воды для растворения наиболее низкомолекулярной части (это количество определяют из предварительных опытов). Препарат перемешивают с водно-ацетоновой смесью в течение 2 час. По окончании перемешивания смесь оставляют стоять 18—20 час. Фильтрат сливают, и осадок тщательно отжимают. Последующую фракцию извлекают

путем фракционного растворения остатка от извлечения первой фракции смесью с меньшим содержанием воды. При каждой последующей обработке в раствор переходит новая фракция. Выделение отдельных фракций из растворов производят путем разбавления водой.

Наиболее низкомолекулярные фракции водой не высаживаются. Для их высаживания применяют следующий метод.

К низкомолекулярному раствору прибавляют воду до появления мути, а затем добавляют эфир и раствор взбалтывают до полного просветления. Через несколько часов происходит расслоение раствора: верхний слой состоит из воды и ацетона, а нижний — из эфира, ацетона и соответствующей фракции нитроцеллюлозы, которую высаживают большим объемом воды.

Этот метод был также применен для фракционирования ацетилцеллюлозы смесью уксусной кислоты и воды [78].

Натта и др. [79] и Чиампа [80] показали, что технические изотактические полимеры легко могут быть освобождены от примеси аморфного полимера дробной экстракцией соответствующими растворителями. Так, например, из изотактического полипропилена экстракцией эфиром, затем экстракцией н. гептаном были извлечены две отличные по молекулярному весу ($\bar{M}^n$ = 24 700 и 59 000, соответственно) фракции аморфного полипропилена. Из остатка кристаллического полипропилена экстракцией холодным и горячим толуолом были выделены фракции с мол. весом 107 000 и 113 000.

Во многих случаях, в особенности для полиэлектролитов или полимеров, имеющих сильные полярные группы, изменение соотношения растворитель — осадитель не приводит к изменению растворимости полимера с изменением молекулярного веса. Изменение же температуры резко сказывается на суммарную энергию взаимодействия макромолекул. Поэтому многие исследователи для фракционирования полимеров с полярными группами прибегают к методу изменения температуры, при применении одного и того же растворителя, как при дробном осаждении, так и при дробном растворении. Этот же прием рекомендуется для изучения МВР полимеров, имеющих неоднородное строение (сополимеры, производные целлюлозы и других полимеров с различной степенью замещения).

Липатов и сотр. [82] применили дробное растворение с последовательным повышением температуры для фракционирования желатины. Применяя в качестве растворителя воду, они получили 4 фракции, отличающиеся по физико-химическим свойствам.

Гликман и Шубцова [16] для разделения агара также применили метод дробной экстракции водой с последовательным повышением температуры в пределах 25—90° С. Экстракция при каждой температуре проводилась четырехкратно, длительность каждой операции колебалась от 10 час. (при 25° С) до 30 мин. (при 75—90° С). Полученные фракции отличались по характеристической вязкости и по содержанию сульфоэфирных групп и катионов.

Жуков и сотр. [47] рекомендуют не дожидаться установления равновесия при дробном растворении, а для разделения использовать различие в скоростях диффузии между большими и малыми молекулами.

Для этого образец полимера помещается на определенное время в растворитель данного состава, а затем последовательно переносится в другие растворители с бо́льшей растворяющей способностью. Соответствующие фракции с последовательно повышающимся молекулярным весом выделяются путем испарения экстрактов под вакуумом. Этот метод был использован авторами [47] для фракционирования на-

трийдивинилового каучука из петролейного эфира, бензола и хлороформа.

В связи с тем, что полимеры могут претерпевать изменения при длительных процессах фракционирования, рекомендуется проводить все операции в атмосфере инертного газа или в вакууме.

Для увеличения поверхности соприкосновения полимера с растворителем было рекомендовано предварительно наносить полимер на гранулированные кварцевые шарики [83]. В дальнейшем этот принцип нашел широкое применение; основные методические приемы и аппаратура были разработаны Дерё, Фуксом и другими, как для простой экстракции из инертных носителей, так и с применением активных носителей, т. е. по принципу хроматографического анализа.

Фукс [84] предложил следующую методику дробного растворения (экстракции) из тонких пленок, нанесенных на инертные поверхности.

Алюминиевую фольгу, общей поверхностью 600—1000 *см*^{2}, разрезанную на мелкие кусочки, погружают в 10%-ный раствор полимера, затем раствор сливают, дают стечь избытку раствора и испариться растворителю, вследствие чего на поверхности фольги остается тонкий слой полимера (около 0,01 *мм*). Фольгу с нанесенным слоем полимера помещают в экстрактор и заливают смесью осадитель — растворитель (по 100 *мл*). Равновесие обычно устанавливается за 5—10 мин. Раствор сливают, и сосуд заливают очередной порцией растворителя с бо́льшей растворяющей способностью.

Вся операция может быть закончена в течение одного дня, вместо нескольких недель при дробном осаждении, в то же время результаты обоих методов вполне сопоставимы.

Березниевич [85] применил эту методику для фракционирования поливинилацетата. Им рекомендуется следующая разновидность метода.

Полоски сита 325 меш из нержавеющей стали размером 3×30 *см* помещают в 10%-ный раствор поливинилацетата в метаноле. Затем их вынимают и высушивают на воздухе, перегибают гармошкой и загружают в экстракционный сосуд. Носитель берут из такого расчета, чтобы общая поверхность составляла около 1500 *см*^{2}. Поливинилацетата брали около 1,5 *г*, и слой полимера на носителе при этом составлял 8—10 μ.

Экстрактор представляет собой стеклянный сосуд с водяной рубашкой с отверстиями для загрузки и слива и перегородкой из стеклянного фильтра для поддержания носителя. Экстракцию осуществляют при 25° С периодически путем встряхивания сосуда механическим приводом. В качестве растворителя берут этилацетат, в качестве осадителя — петролейный эфир; соотношение их меняют от 44 : 55 до 62 : 38.

Многократными опытами было установлено, что достаточно вести экстракцию в течение 8 мин. Экстракт отбирают в колбочки Эрленмейера, растворитель упаривают, и остаток высушивают в вакууме при 50°С. Количество каждой фракции составляет 50—100 *мг*. При аккуратной работе (тщательность при взвешивании, чистота растворителя и осадителя) суммарный выход фракций достигает 99%.

Метод дает вполне воспроизводимые результаты. Для иллюстрации на рис. 24 приведены данные двух независимых опытов фракционирования одного и того же образца поливинилацетата.

В первом случае полимер был разделен на 17 фракций при продолжительности экстракции 10 мин.; во втором случае — на 23 фракции, при экстракции по 12 мин.

Характеристика полученных фракций представлена в табл. 9.

Эффективность метода может быть проверена путем сравнения значений $\overline{M}_w$ и $\overline{M}_n$ для полученных фракций. M_w определяется методом светорассеяния, $\overline{M}_n$ — осмотически. Недостаток метода — трудность фракционирования кристаллических полимеров. Так, например, попытка получить воспроизводимые результаты при фракционировании поливинилового спирта по этой методике не дала желательных результатов.

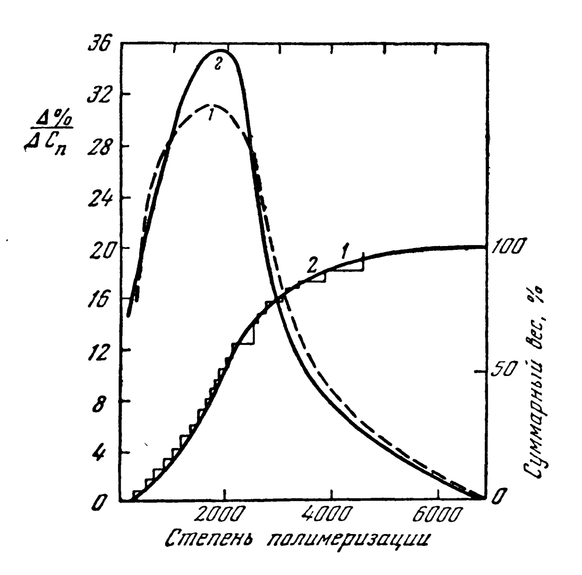


Рис. 24. Результаты фракционирования поливинилацетата методом дробной экстракции
1 — 17 фракций; 2 — 23 фракции

Удовлетворительные данные были получены лишь при повторном фракционировании отдельных фракций методом дробного осаждения, как это видно из рис. 25, или при предварительном ацетилировании поливини-

Таблица 9

Результаты фракционирования поливинилацетата методом дробной экстракции

№ фракции	Количество этилацетата в смеси, %	Вес фракции, г	Вес фракции, вес. %	Суммарный вес фракции, %	[η]
1	48	0,0501	4,05	4,0	0,085
2	50	0,0473	3,82	7,9	0,123
3	53	0,0596	4,82	12,7	0,150
4	53	0,0560	4,53	17,2	0,177
5	53,7	0,0583	4,71	21,9	0,193
6	54,5	0,0603	4,87	26,8	0,219
7	55,2	0,0605	4,89	31,7	0,245
8	55,9	0,0655	5,29	37,0	0,266
9	56,6	0,0631	5,10	42,1	0,290
10	57,2	0,0853	6,89	49,0	0,291
11	58,0	0,0949	7,67	56,6	0,381
12	58,6	0,0512	4,14	60,8	0,407
13	59,0	0,0827	6,68	67,5	0,505
14	59,3	0,0776	6,27	73,7	0,591
15	59,6	0,0731	5,91	79,6	0,678
16	60,5	0,1500	12,13	91,8	0,736
17	100,0	0,1016	8,12	100,0	1,186

лового спирта. С другой стороны, описанная методика не позволяет работать с большими количествами полимера и отдельные фракции получаются в количествах, недостаточных для всестороннего их исследования.

Дерё рекомендует высадить предварительно полиэтилен на целит или песок и вести экстракцию в колонке с термостатированной рубашкой или смесью растворителя и осадителя при постоянной температуре [86] или одним растворителем, но при последовательном повышении температуры [87]. По-видимому, целит не может являться приемлемым для всех типов полимеров, поскольку он обладает определенной активностью и может повлиять на полимер, особенно при высоких температурах.

Методика Дерё была усовершенствована в дальнейшем многими исследователями и успешно применялась для фракционирования полиэтилена. Для иллюстрации ниже приводится подробное описание методики Генри [88].

25 *г* полиэтилена, 700 *г* целита и 4 *л* *п*-ксилола помещают в 5-литровую круглодонную колбу. Смесь нагревают до 135° С при быстром перемешивании до полного растворения полиэтилена. Затем смесь медленно охлаждают до комнатной температуры; при этом полимер осаждается на целитовый носитель. Обычный песок не применим для этой цели, так как он легко садится на дно колбы. Осадитель с высаженным полимером отмывают целлозольвом для удаления *п*-ксилола. Колонку (рис. 26) нагревают до рабочей температуры и загружают ее нагретым же носителем с полимером. Предварительно на дно колонки насыпают чистый носитель. Соответствующие фракции полимера элюировались путем пропускания через колонку смеси растворитель (*п*-ксилол) — осадитель (целлозольв) с постепенным повышением доли растворителя. Температура в колонке при экстракции поддерживается 126,5° С, что легко достигается при применении кипящего бутилацетата в качестве теплоносителя.

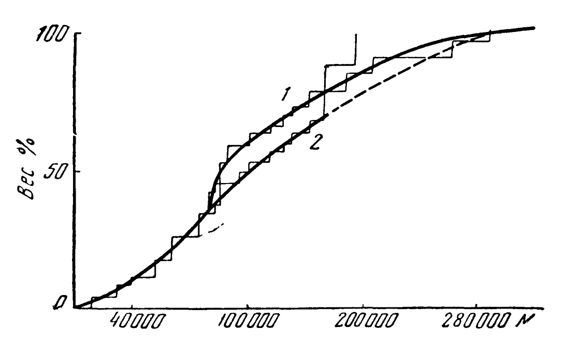


Рис. 25. Кривые МВР поливинилового спирта

1 — дробная экстракция; *2* — повторное фракционирование дробным осаждением

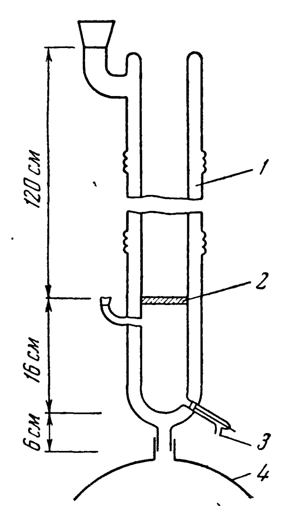


Рис. 26. Прибор для фракционирования методом дробной экстракции

1 — водяная рубашка; *2* — стеклянный фильтр; *3* — слив; *4* — колба

Для экстракции каждой фракции применяют 800 *мл* смеси растворитель — осадитель. Фракции высаживают метанолом, осадки отделяют, многократно промывают метанолом на стеклянном фильтре и высушивают в вакууме при 70° С. Для избежания окисления (что можно контролировать инфракрасной спектроскопией) и структурирования

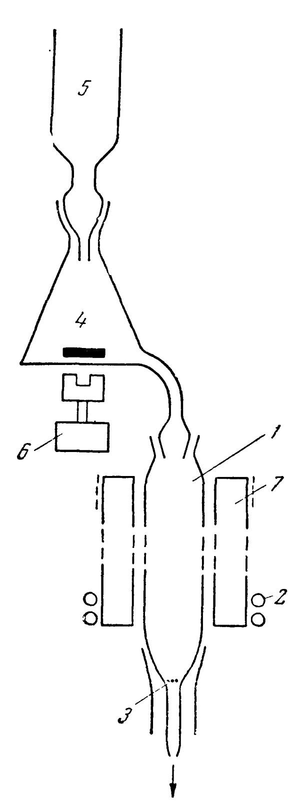


Рис. 27. Схема прибора для фракционирования методом дробной экстракции с температурным градиентом

работу проводят в атмосфере азота, а в смесь растворитель — осадитель добавляют 0,2% фенилнафтиламина.

Прибор указанных на рис. 26 размеров позволяет быстро провести фракционирование больших количеств полимера (до 100 *г*), что является большим преимуществом метода. Авторы, пользуясь этим методом, фракционировали полиэтилен низкого давления первоначально на 9—12 фракций. Одна из фракций после первого фракционирования повторно делилась на 10 фракций.

Фрэнсис и др. [89] фракционировали линейный и сильно разветвленный полиэтилен путем осаждения из горячего раствора в *п*-ксилоле (127° С) на песчаную насадку колонки. При охлаждении раствора от 127° С до комнатной температуры полимер осаждался полностью, растворитель удалялся, температура колонки опять поднималась до 127° С и фракции извлекались при помощи смеси *п*-ксилол — этилцеллозольв с возрастающей растворяющей способностью. Из образца весом 1,2 *г* получено приблизительно 15 фракций, причем выход полимера составлял 100%±3%. Воспроизводимость интегральных кривых распределения в пределах 2%.

Веслау [90] показал, что метод фракционирования полиэтилена посредством фракционного растворения в песчаной колонке дает практически те же результаты, что и метод фракционного осаждения, но время, необходимое для фракционирования, уменьшается при этом с 32 до 2 дней.

Был предложен [91] также более эффективный способ, в котором экстрагирование смесью растворителя и осадителя проводилось в колонке, где существовал градиент температуры по ходу раствора, т. е. осуществлялся принцип фронтальной хроматографии, хотя в данном

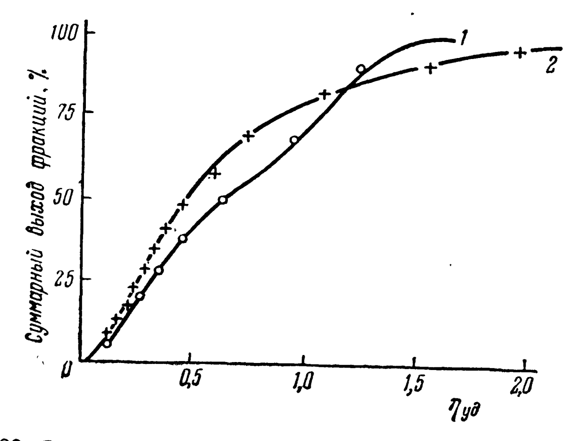


Рис. 28. Сравнительные кривые МВР полистирола, полученные на основании дробного осаждения (*1*) и дробной хроматографической экстракции (*2*)

случае и применялся вполне инертный носитель. Фракционирование проводилось в приборе, показанном на рис. 27.

Колонку *1*, верхняя часть которой обогревается электронагревателем *7*, а нижняя часть охлаждается водой (трубка *2*), заполняют насадкой из мелкого стеклянного порошка, поддерживаемого фильтром *3*. В начале опыта колонку заливают осадителем и сверху на стеклянную насадку помещают образец полимера. После достижения рабочей температуры на разных участках колонки на верх колонки из смесителя *4* начинает поступать смесь растворителя и осадителя, постепенно обогащаемая растворителем из бюретки *5*. Смесь осадителя и растворителя в склянке *4* тщательно перемешивают магнитной мешалкой *6*.

В процессе работы системы происходит непрерывное последовательное экстрагирование полимера в верхней части и передвижение раствора в нижнюю, более холодную или более бедную растворителем часть, где происходит осаждение и последовательная экстракция все более лучшим растворителем.

В такой колонке лучше всего осуществляется принцип многократного осаждения и экстракции. На рис. 28 приведены сравнительные кривые распределения полистирола, полученные при фракционировании методом дробного осаждения (7 фракций) и дробной хроматографической экстракции (69 фракций), которые иллюстрируют эффективность последнего метода.

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ

Как видно из рассмотрения различных методов фракционного растворения, поиски путей повышения эффективности этих методов фактически привели к применению принципов хроматографического адсорбционного анализа, что особенно ярко выражено в методике Бэкера и Вильямса [91], хотя авторы применили инертную насадку колонки. В дальнейшем были сделаны попытки применять различные активные носители, однако вопрос о целесообразности их применения для фракционирования полимеров неясен. В цитируемых ниже работах не проведено тщательного изучения возможных изменений, строения полимера под влиянием активного адсорбента. С другой стороны ни в одной работе с применением активных адсорбентов не получены особо интересные результаты. Тем не менее эти работы представляют большой методический интерес, в особенности микрометод, позволяющий работать с весьма малыми количествами полимера.

Керн и сотр. [92] проводили фракционирование линейного полиэфира янтарной кислоты и гексаметиленгликоля на колонке, заполненной мочевиной.

1—4%-ный раствор полиэфира в бензоле заливают в колонку, заполненную мочевиной, через которую непрерывно протекает чистый бензол. В верхней части колонки постепенно накапливается высокомолекулярная фракция полиэфира, а в нижней части — низкомолекулярная фракция. После этого соответствующие участки адсорбента переносят в отдельные стаканчики, мочевина растворяется в воде, а полиэфир выпадает в виде хлопьевидного осадка.

Авторы предполагают, что фракционирование протекает за счет образования комплексных структур полиэфира с мочевиной.

Натта и сотр. [93] описали методику хроматографического разделения стереоблочных полипропиленов (СБП) с низкой степенью кристалличности, полученных экстракцией изопропиловым эфиром смеси СБП, не растворимых в этиловом эфире и растворимых в кипящем н.гептане. Силикагель не пригоден для четкого разделения. Более эффективным оказалось применение в качестве адсорбента изотактического полипро-

пилена с высоким молекулярным весом и высокой степенью кристалличности, получаемого в виде остатка после продолжительной экстракции кипящим н.гептаном. Этот адсорбент обладает тем большей адсорбционной способностью по отношению к СБП, чем выше степень его кристалличности. Так, например, СБП с уд. весом 0,88 и степенью кристалличности ~20% адсорбируется настолько прочно, что элюирование их возможно лишь при температурах, много выше температуры адсорбции.

Еще лучшие результаты дает применение в качестве адсорбента изотактического полипропилена, нанесенного на аморфный носитель. Фракции с уд. весом выше 0,882 прочно удерживались адсорбентом независимо от их молекулярного веса, не экстрагировались изопропиловым эфиром и требовали применения растворителей, кипящих при более высокой температуре. Метод эффективен для разделения полимеров с различной степенью кристалличности независимо от их молекулярного веса. При наличии полимеров с одинаковой степенью кристалличности может быть произведено разделение по молекулярным весам.

Фриш и Е Си-лун [94] применили хроматографический метод для фракционирования искусственной смеси двух образцов полистирола путем высаживания полимера на носитель (сажа, осажденная на целите) и последующего элюирования фракций при помощи различных растворителей: метилэтилкетона (плохой растворитель), толуола (удовлетворительный) и тетралина (хороший растворитель). Разделение проводили при комнатной температуре на колонке обычного типа с термостатированными стенками. Концентрацию полимера в элюате контролировали рефрактометрически; молекулярные веса контролировали вискозиметрически, пользуясь известными константами. Было установлено, что меньшие молекулы десорбируются в первую очередь. Чем лучше растворитель, тем полнее извлечение, включая и самую высокомолекулярную часть. Однако авторам не удалось вернуть более 80% осажденного полимера, поэтому они пришли к заключению, что этот метод может дать лишь весьма приближенную картину МВР.

Брук [95] разделил хроматографическим методом полиэтилентерефталат (10—15 *г*) на 50 фракций. В качестве адсорбента был взят активированный уголь, элюентом служила смесь трифторуксусной кислоты с хлороформом (20 : 8 и 10 : 90 по объему). Концентрация полимера в элюате определялась по оптической плотности в ультрафиолетовой области (290 *мμ*).

Кэплан [96] разработал микроаппаратуру с автоматической записью для хроматографического фракционирования малых количеств полимеров. В основу ее положен принцип, предложенный Бэкером и Вильямсом [91]. Схема прибора приведена на рис. 29.

Основная часть прибора — колонка *1*, изготовленная из пипетки на 1 *мл* с внутренним диаметром 3 *мм* и высотой 30 *см*. Верхняя часть ее обогревается электронагревателем (12 *вт*), а нижняя охлаждается водой. На выходе (внизу) пипетка оттянута в капилляр просветом около 0,1 *мм*. Колонку заполняют стеклянными бусинками ($d=0,1$ *мм*; в нижней части $d=0,25$—$0,30$ *мм*) общим весом 2,8 *г*. После заливки колонки и смесителя (*2*) плохим растворителем в верхнюю часть колонки помещают образец полимера, насыпают сверху еще 100 *мг* бусинок и смеситель присоединяют к колонке политеновой муфтой, а сверху к смесителю присоединяют воронку с растворителем (*3*). Смешение производится электромагнитной мешалкой, покрытой тефлоном. Вытекающая жидкость размазывается специальным устройством на проходящую медленно и обогреваемую слегка ленту из хроматографической бумаги № 1. Проявление может производиться как по окраске, так и путем

измерения концентрации меченых атомов. Кэпланом был расфракционирован образец полисаркозиндиметиламида, полученного из мономера с меченым C^{14}. При скорости вытекания жидкости 1,5 *мл/час* и скорости движения бумаги 9,5 *мм/час* было найдено, что изученные образцы имеют чрезвычайно узкое распределение (рис. 30).

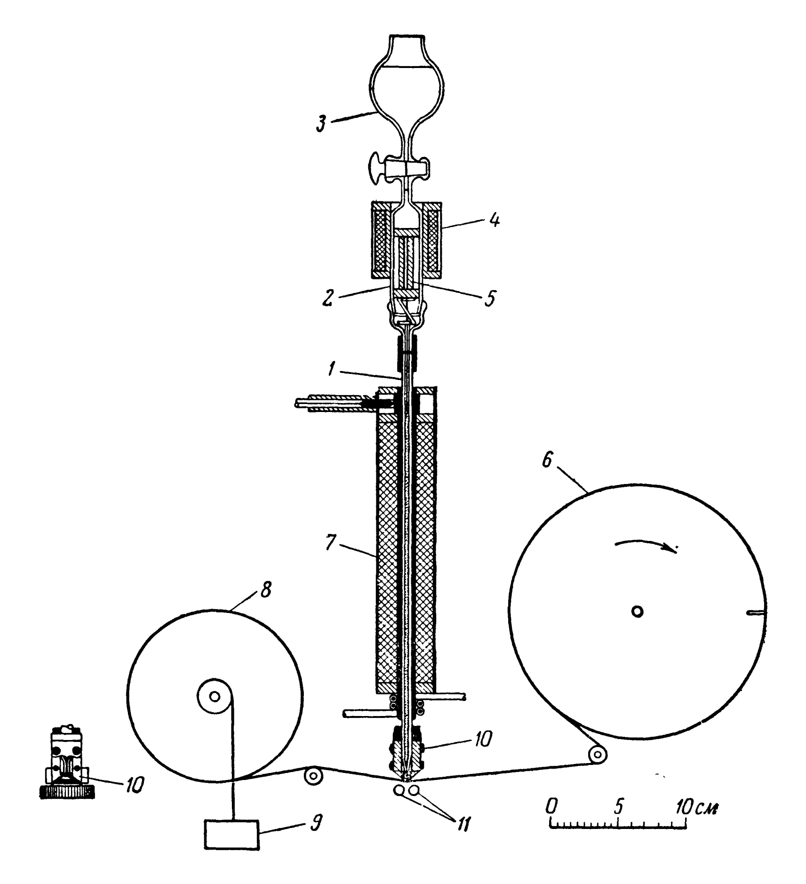


Рис. 29. Микроколонка для непрерывного хроматографического фракционирования

1 — колонка; *2* — смеситель на 15 *мл*; *3* — раствор; *4* — электромагнит; *5* — тефлоновая мешалка с железным сердечником; *6* — принимающая катушка (d=19 *см*); *7* — обогрев; *8* — катушка с лентой из хроматографической бумаги № 1; *9* — груз; *10* — паучок с пером; *11* — ваттные лампочки

Разновидностью хроматографического метода можно считать метод избирательной адсорбции растворенного полимера на инертных сорбентах с последующим отделением в центрифуге выпавшего сорбента с более высокомолекулярными фракциями, которые в дальнейшем могут быть элюированы подходящим растворителем. Низкомолекулярные же фракции выделяются путем упаривания разбавленной фазы.

Голуб [97] для фракционирования двух типов бутадиенстирольного каучука — «горячего», полученного при 50° С, и «холодного», полученного при 5° С,— использовал два метода адсорбции на угле.

1) К 12 образцам бензольного 0,25%-ного раствора испытуемого каучука (по 200 *мл*) добавляли различные количества сорбента (1—24 *г*), встряхивали 15 мин., центрифугировали, жидкость сливали.

2) К 200 *мл* 0,25%-ного бензольного раствора каучука добавляли 2 *г* сорбента, встряхивали 15 мин., центрифугировали. От полученного раствора отбирали 30 *мл* (для определения вязкости и остающегося полимера), добавляли к остатку 2 *г* сорбента и повторяли операцию. Из полученных данных определяли молекулярный вес фракций и строили интегральные и дифференциальные кривые МВР испытуемых каучуков.

Дэвис и Тобиаз [130] получили сравнимые результаты при фракционировании полипропилена тремя независимыми методами — дробным осаждением, экстракцией из коацервата и экстракцией нанесенного на носитель полимера в колонке.

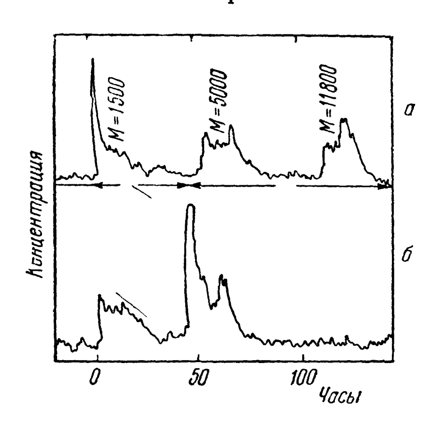


Рис. 30. Хроматограмма полисаркозина, меченного C^{14}

а — при градиенте температуры 65—16°; *б* — при постоянной температуре 30 °С

Дробное осаждение проводят из 1,5%-ного раствора в ксилоле путем добавления полиэтиленгликоля с мол. весом 200. Для избежания окисления растворение и фракционирование проводят в присутствии 1% ионола. В раствор полимера, поддерживаемый при 112° С и перемешиваемый током подогретого азота, добавляют по каплям подогретый осадитель до появления опалесценции; затем раствор подогревают до исчезновения помутнения и выдерживают в течение 2 час. при 112° С. Нижнюю разбавленную фазу переводят в новый сосуд. Из верхней концентрированной фазы выделяется очередная фракция. Вначале отбирают три больших фракции, которые фракционируют повторно (всего 30—34 фракции).

Экстракцию из коацервата, полученного переосаждением всего полимера, проводят в приборе, изображенном на рис. 31. Рубашка прибора обогревается парами изоамилового спирта (134° С).

2 *г* полимера растворяют в 170 *мл* ксилола и при энергичном перемешивании из обогреваемой капельной воронки на 250 *мл* постепенно прибавляют нагретый триэтиленгликоль (мол. вес 200). Для высаживания 90—100% полимера необходимо, чтобы концентрация ксилола в смеси составляла около 65%.

Смесь оставляют стоять на ночь для полного разделения фаз. Нижний разбавленный слой сливают (первая фракция) и для извлечения очередной фракции добавляют 250 *мл* смеси, более богатой растворителем. Всего получают 10—17 фракций.

Для экстракции из носителя (песок) применяли колонку (рис. 32), обогреваемую пара́ми 2-октанола (170° С). Капельная воронка также имела паровую рубашку. Наиболее подходящая пара — *о*-дихлорбензол (растворитель) — метилкарбитол (монометиловый эфир диэтиленгликоля).

Вначале колонку заполняют смесью *о*-дихлорбензола и метилкарбитола (60 : 40 по объему) и включают обогрев. В капельную воронку вносят 1,5 *г* полипропилена и 38 *мл* *о*-дихлорбензола и включают обогрев и мешалку. Когда температура в воронке достигает 170° С и полимер полностью растворяется, туда медленно добавляют 25 *мл* нагретого (до 170° С) осадителя. Затем, при одновременном выпускании из колонки растворителя, туда приливают раствор из капельной воронки так, чтобы уровень жидкости в колонке достигал поверхности песка. Воронку промывают 10 *мл* 60%-ной смеси растворителя, промывную жид-

кость сливают в колонку и обогрев отключают. За ночь полимер оседает на носитель.

Объемы подбирают таким образом, чтобы непокрытыми остались только самый низ и самый верх песка (1—2 *см*). Если количество раствора в колонке окажется недостаточным, можно добавить смесь (60%).

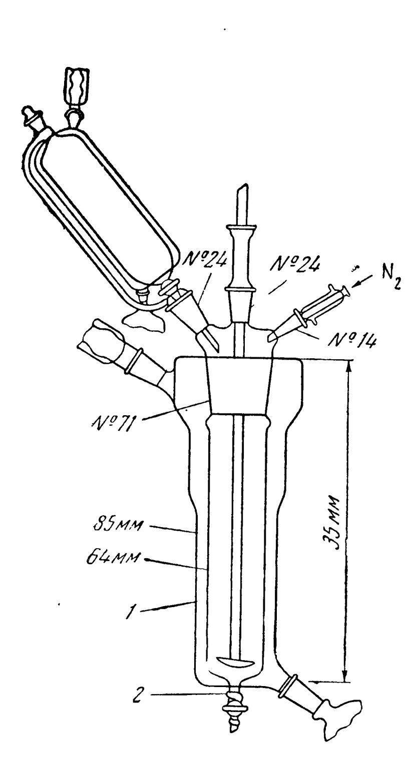


Рис. 31. Прибор с паровой рубашкой для экстракции из коацервата

1 — паровая рубашка; *2* — обогревающая лента

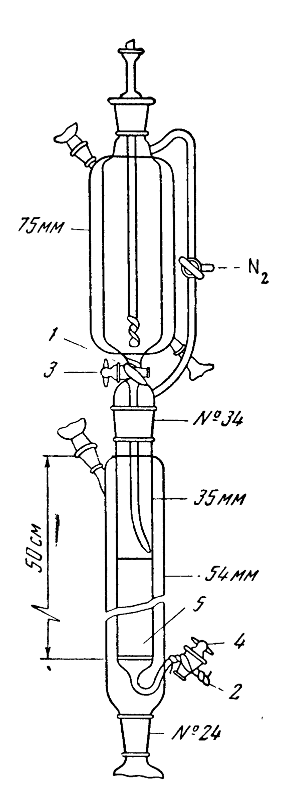


Рис. 32. Прибор с паровой рубашкой для экстракции из твердого носителя

1, 2 — обогревающая лента; *3, 4* — тефлоновые краны; *5* — сито

Затем колонку заполняют осадителем, а капельную воронку — первой порцией элюента, включают обогрев, мешалку и начинают последовательный отбор фракций (по 250 *мл* за 25 мин.) в склянки, частично заполненные метанолом. Обычно элюенты содержат от 25 до 58 объемн. % *о*-дихлорбензола. Выделенные фракции во всех случаях промывают метанолом, фильтруют и высушивают в вакууме при 110° С в течение 2—10 час.

Было показано [59], что результат фракционирования полипропилена методом экстракции в колонках зависит от примененной методики. Элюирование при постоянной температуре (150° С) с постепенным изменением соотношения растворителя (керосин, ксилолы) и осадителя (бутилкарбитол) позволяет выделить узкие фракции, отличающиеся по молекулярным весам. Фракционирование в колонке с последовательным повышением температуры дает возможность произвести разделение по степени кристалличности. Комбинация обеих методик дает наиболее полную характеристику полимера.

Фракционирование полипропилена удобно проводить на полуавтоматизированной колонке, изображенной на рис. 33.

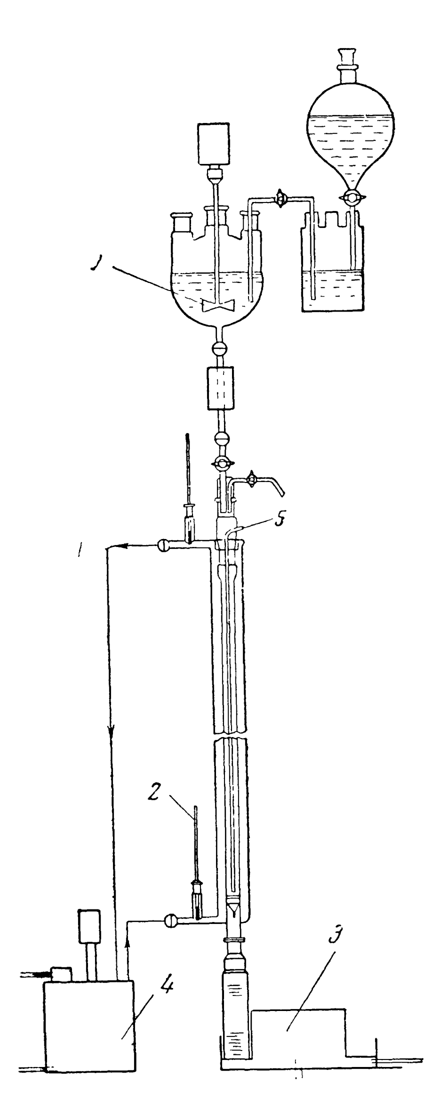


Рис. 33. Полуавтоматизированная колонка для экстракции

1 — смеситель; *2* — термометр; *3* — коллектор; *4* — термостат с насосом; *5* — термопара

Колонка обогревается циркулирующим маслом. Нижнюю часть колонки заполняют полимером, нанесенным на мелкораздробленный (50—80 меш) шамотный кирпич, а верхние 15 *см* — одним носителем. Верхняя часть служит для предварительного подогрева элюента. Температура низа, середины и верха колонки записывается на самопишущем приборе. Элюент собирают в 150-миллилитровые склянки, перемещающиеся автоматически через каждые 30 мин. Скорость подачи растворителя регулируется автоматически специальным таймером.

Экстракция с переменным составом элюента

Для фракционирования кристаллического полипропилена 1 *г* полимера растворяют в керосине (183—210° С) при 135° С, смешивают с 43 *г* нагретого носителя и осаждают на него путем охлаждения до комнатной температуры. Холодную смесь загружают в колонку, и растворитель вытесняется осадителем. Для избежания попадания воздуха колонку предварительно заполняют растворителем.

В случае аморфного полипропилена растворителем служит ксилол; горячий растворитель смешивают с носителем, растворитель испаряется, и сухой остаток вносят в колонку, заполненную осадителем. Колонку нагревают до нужной температуры (150° С).

В процессе экстракции соотношение растворитель : осадитель меняется от 0 : 1 до 1 : 1. Осадитель непрерывно приливают из дополнительной склянки в смеситель. Скорость приливания элюента 75 *мл*/30 *мин*. Фракции собирают в склянки с ацетоном, фильтруют и высушивают в вакууме при 60° С.

Экстракция с повышением температуры

Полимер элюируют относительно хорошим растворителем. Ввиду высокой растворимости полностью аморфного полипропилена в углеводородах аморфную часть отделяют еще до внесения полимера в колонку.

Процедура заполнения колонки такая же, как и в первом случае. В начале производят экстракцию подобранным смешанным элюентом или чистым растворителем при комнатной температуре, а затем температуру повышают ступенчато по мере исчерпывания экстрагируемой при данной температуре фракции, что контролируют по отсутствию помутнения ацетона от свежей порции элюента.

Было проведено [73] сравнительное изучение эффективности метода последовательного дробного осаждения и хроматографического экстракционного фракционирования на примере разделения технического полистирола (стирон-666).

В разбавленный раствор полистирола в толуоле порциями приливают метанол. Выпавшую фракцию доводят до нужного объема прибавлением толуола, и количество осадка определяют упариванием досуха определенного объема коацервата вначале под действием лампового обогревателя, затем в вакууме при 100° С.

Молекулярные веса определяют осмометрически или вычисляют из вязкости растворов по формуле

$$[\eta] = 1{,}28 \cdot 10^{-4} Mv^{0{,}709}.$$

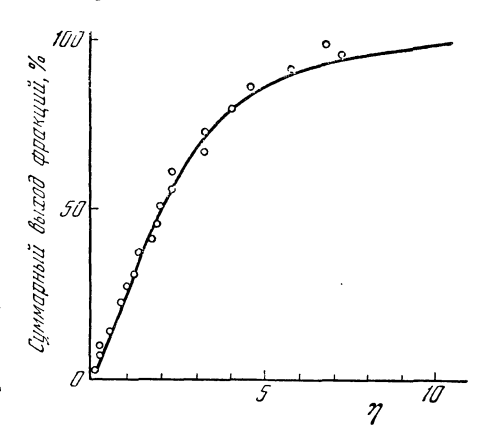


Рис. 34. Сравнительные интегральные кривые МВР полистирола, полученные методом дробного осаждения (сплошная линия) и дробной экстракции (кружочки)

Для хроматографического разделения применялась методика и аппаратура, описанная Бэкером и Вильямсом [91], а также рекомендованная ими система метилэтилкетон — этанол. Температура изменялась от 60 до 20° С. Полученные фракции высушивались в вакууме. Сравнительные данные, приведенные на рис. 34, показывают, что оба метода дают хорошо согласующиеся результаты.

4. ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ ПУТЕМ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МЕЖДУ ДВУМЯ НЕСМЕШИВАЮЩИМИСЯ ЖИДКОСТЯМИ

Фракционирование высокополимеров, как было показано Шульцом и Нордтом [98], может быть проведено также путем распределения между двумя несмешивающимися растворителями. При этом происходит обогащение той жидкости, в которой молекулы имеют меньшую потенциальную энергию (большая теплота растворения). Если c_1 и c_2 — концентрации в соответствующих фазах и E — разность энергий (на 1 моль растворенного вещества), то

$$c_1/c_2 = e^{E/RT}. \qquad (11)$$

Согласно Брэнстедту [99], величина E в данном гомологическом ряду возрастает пропорционально молекулярному весу или степени полимеризации

$$E = P^{\varepsilon}, \qquad (12)$$

где ε — внутренняя энергия структурной единицы; P — степень полимеризации.

Тогда

$$c_1/c_2 = eP^{\varepsilon/RT}. \qquad (11a)$$

Следовательно, распределение будет в сильной степени зависеть от степени полимеризации. Эффект разделения тем больше, чем выше раз-

ность объемов между двумя фазами. Важную роль при этом играет, безусловно, химическая природа самого вещества и растворителей. Этим методом авторы фракционировали полиэтиленоксид со средним мол. весом 5000 на узкие фракции с мол. весом от 3500 до 6500.

Тайлор [100] применил этот метод для фракционирования полигексаметиленадипинамида (найлон-66). Фракционирование проводилось путем распределения полиамида между фенолом и водой при 70° С. Образец полиамида вначале разделялся на две большие фракции, равные по весу. Затем каждая фракция разделялась на 7 фракций. Первые 4—5 фракций из них разделялись в свою очередь еще на 4—5 фракций. Таким образом, были получены 46 фракций, отличающихся по молекулярному весу. На основании полученных данных автор приходит к выводу, что МВР использованного полиамида совпадает с распределением Флори.

Метод распределения между двумя несмешивающимися жидкостями был применен [71] также для разделения низкомолекулярного полиэтилентерефталата ($\overline{M}_n$ до 5000). Для этого к 3%-ному раствору полиэтилентерефталата в *м*-крезоле, помещенному в делительную воронку, снабженную мешалкой, добавляют петролейный эфир (т. кип. 45° С). Смесь эмульгируют при перемешивании в течение 2 мин. После недлительного стояния образовываются два слоя: верхний, содержащий в основном петролейный эфир, и нижний, содержащий главным образом крезол.

Слои разделяют, из верхней жидкости испарением удаляют петролейный эфир и замеряют объем остающегося крезола. Содержащийся в крезоле полиэтилентерефталат высаживают метанолом. Из нижней жидкости также удаляют петролейный эфир, и выпадающий полиэтилентерефталат растворяют слабым нагреванием. Затем к этому раствору для поддержания неизменной концентрации полимера добавляют столько крезола, сколько его ушло в верхний слой. Необходимо подчеркнуть, что с уменьшением содержания полимера в растворе все меньшее и меньшее количество крезола переходит в эфирный слой.

Таким способом может быть получено любое число фракций. Авторы выделили 5 фракций, крайние фракции различались по молекулярному весу более чем в 2 раза.

Турска и сотр. [101] применили метод распределения между двумя несмешивающимися жидкостями для разделения поликапронамида на 30 фракций. В качестве компонентов системы были взяты фенол, вода, этиленгликоль. Ими было показано [102], что в состав коацервата, образующегося между двумя несмешивающимися жидкостями, входит полимер, вода, гликоль и фенол. Состав коацервата зависит как от молекулярного веса полиамида, так и от концентрации полимера в исходном растворе и от соотношения жидких фаз. Причину образования коацерватов авторы видят во влиянии воды, которая препятствует образованию водородных связей между NH-группами полимера, так как вода активно взаимодействует с этими группами.

Аналогичный метод был применен Гордиенко [103] для фракционирования технического перлона (поликапронамид) на 12 фракций. Фракционирование проводилось при 50° С на границе раздела *м*-крезола (содержащего 6% перлона) и фракции лигроина с т. кип. 80—140°. Найденные этим методом кривые МВР вполне сопоставимы с данными по турбидиметрическому титрованию. Неудобство применения метода распределения между двумя жидкостями заключается в трудности подбора соответствующей пары растворителей (или смеси растворителей). Не все смеси и пáры оказываются селективными. Так, например, при сопоставлении двух систем [104] бензол — этанол — вода

и бензол — метанол — вода для фракционирования поливинилацетата с мол. весом 20 000—170 000 смеси с этанолом оказались менее селиктивными.

Назини и Мусса [108] для фракционирования полистирола применили систему ксилол — полиоксиметилен с мол. весом 280. Как можно

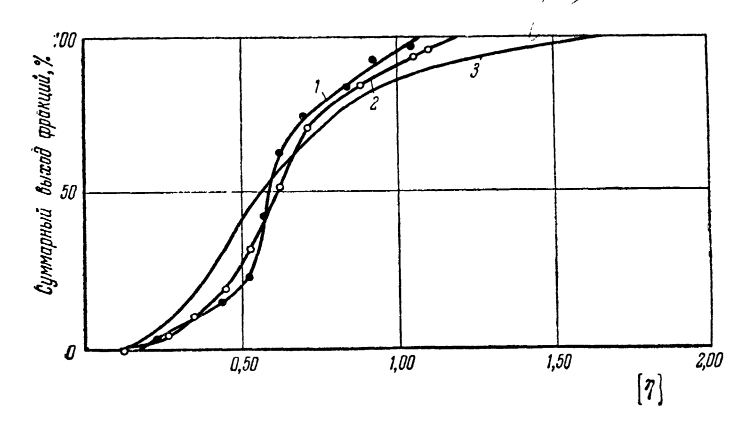


Рис. 35. Сравнительные интегральные кривые МВР полистирола, полученные различными методами

1 — дробное растворение; *2* — дробное осаждение; *3* — распределение между двумя жидкими фазами

видеть из сравнительных кривых распределения, приведенных на рис. 35, этот метод дал более четкое разделение, чем методы дробного осаждения и растворения.

5. ПРИМЕНЕНИЕ ТЕРМОДИФФУЗИИ ДЛЯ ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Если раствор полимера поместить в камеру, где имеется градиент температуры по горизонтали, то около стенок такой камеры возникнут конвекционные токи, направленные вверх и вниз. При достаточно близком расстоянии между нагреваемой и охлаждаемой стенками благодаря разницы коэффициентов изотермической диффузии и термодиффузии более тяжелые молекулы будут скапливаться внизу, а более легкие наверху, что приведет к изменению концентрации в верхней и нижней частях камеры.

Теория и практика термодиффузии растворов полимеров была разработана Лангхаммером [105], Кесслером и др. [106]. Отношение коэффициентов термодиффузии (D') и изотермической диффузии (D) (так называемый коэффициент Сорета — S) связан с концентрацией и молекулярным весом эмпирическим соотношением:

$$S \cdot 10^3 = 1{,}92 + 0{,}54 \cdot 10^{-5} M + (7{,}6 + 6{,}00 \cdot 10^{-5} M)\, c. \qquad (13)$$

Схема простейшего двухколлекторного прибора [106] для проведения термодиффузионного разделения полимеров изображена на рис. 36.

Лангхаммер нашел, что разделение в растворах поливинилпирролидона в воде идет тем быстрее, чем выше молекулярный вес. Коэффициент разделения

$$\gamma = \left(\frac{c_{\text{н}}}{c_{\text{в}}}\right) - 1, \qquad (14)$$

где $c_{\text{в}}$ — концентрация в верхней части камеры; $c_{\text{н}}$ — концентрация в нижней части камеры, при стационарном режиме незначительно ме-

няется от изменения разности температуры и в данной системе пропорционален концентрации полимера, а также находится в линейной зависимости от времени. Существует оптимальное расстояние между горячей и холодной стенками, которое можно установить экспериментальным путем. Для раствора полистирола в толуоле γ не зависит от концентрации и нет линейной зависимости S от молекулярного веса, хотя при определенных величинах молекулярного веса S и достигает конечного значения. На рис. 37 приведены кривые распределения полистирола, найденные методом двухкратной и трехкратной термодиффузии и дробным осаждением.

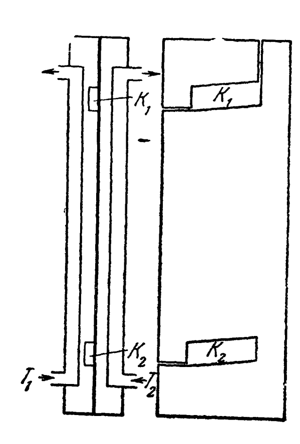


Рис. 36. Схема двухколлекторного прибора для разделения полимеров методом термодиффузии (поперечный разрез)

K_1, K_2 — коллекторы; T_1, T_2 — трубки для термостатирующей жидкости

Кесслер и Крейза [106] изучили термодиффузию в 1%-ном растворе полибутилметакрилата в бензоле. Они исходили из предположения, что при определенном расстоянии между стенками камеры (r) коэффициент разделения

$$\gamma = \frac{c_н}{c_в} - 1 = K \frac{a^3 b \cos\theta t}{v} \Delta T, \qquad (14a)$$

где a — ширина рабочей части камеры; b — высота камеры; θ — угол отклонения стенок; v — объем коллектора; ΔT — разность температур между стенками; t — время; K — константа, объединяющая плотность, вязкость среды и коэффициент диффузии.

Для достижения высокой эффективности размеры камеры были значительны: $a = 15$ *см* и $b = 25$ *см*. Расстояние между стенками 0,5 *мм*, объем (v) = 32,5 *см*^{3} (так, чтобы можно было брать пробы во время опытов), $\Delta T = 36°$ С.

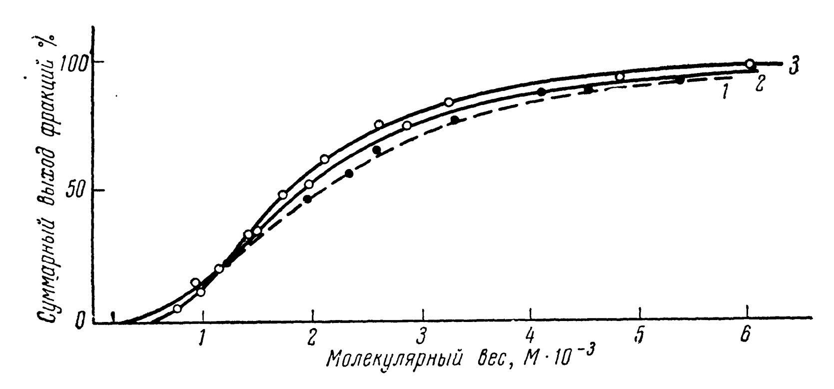


Рис. 37. Сравнительные кривые МВР полистирола, полученные методом дробного осаждения (*1*), двухкратной (*2*) и трехкратной (*3*) термодиффузией

Через определенные промежутки времени определялись концентрация и средний молекулярный вес в коллекторах (отбирались пробы по 2 *мл* или раствор полностью сливался). На рис. 38 приведены кривые изменения концентрации в верхнем и нижнем коллекторах. Соответственно этому коэффициент разделения изменялся за 10 час. от 0,5 до 1,8.

Позднее Кесслер и Крейза описали прибор с пятью коллекторами (рис. 39), который давал лучшие результаты.

Прибор заполнялся 0,64%-ным раствором полибутилметакрилата в бензоле. При $\Delta T = 40°$ C ($T_1 = 13°$ C, $T_2 = 53°$ C) после 20 час. были выделены 5 фракций, характеристика которых приведена в табл. 10.

Как видно из табл. 10 разделение вполне удовлетворительное и полученные данные могут быть непосредственно использованы для построения кривой МВР.

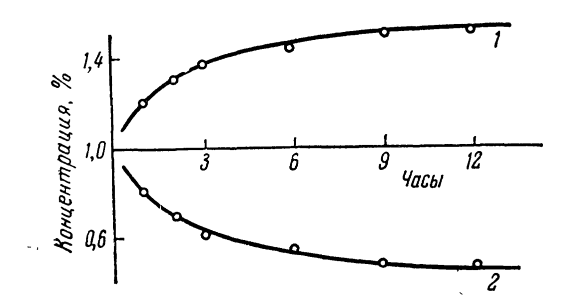


Рис. 38. Изменение концентрации 1%-ного раствора бутилметакрилата в бензоле в процессе термодиффузии

1 — в нижнем коллекторе; 2 — в верхнем коллекторе

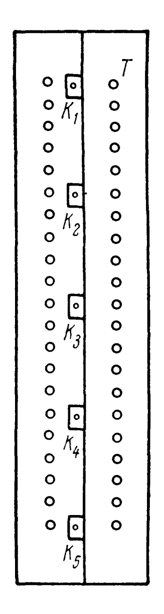


Рис. 39. Схема пятиколлекторного прибора для проведения термодиффузии

K_1—K_5 — коллекторы; T — трубки для термостатирующей жидкости

На примере фракционирования хлоропрена было показано [107], что многоколлекторная аппаратура позволяет получать более гомогенные

Таблица 10

Изменение концентрации в процессе термодиффузии

№ коллектора	Концентрация, вес. %	[η]* при 25°С
1	10,2	2,39
2	12,3	2,65
3	14,5	2,77
4	23,3	2,95
5	39,5	4,00

* $[\eta]_{исх} = 3{,}31$.

фракции, а дополнительная экстракция фракций дает более лучшие результаты.

6. ТУРБИДИМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

При приливании осадителя в раствор полимера после достижения некоторой критической концентрации последнего начинается помутнение раствора вследствие появления новой фазы с отличным от раствора показателем преломления. Поскольку простое визуальное наблюдение показывает возрастание мутности при дальнейшем прибавлении оса-

дителя, казалось весьма заманчивым использовать это явление для оценки МВР полимера, без выделения фракций.

Морей и Тэмблин [109] предложили так называемое «уравнение осаждения», связывающее порог осаждения гомогенного полимера с его концентрацией и молекулярным весом (при постоянной температуре). Под порогом осаждения понимают количество осадителя, необходимое для начала осаждения.

Для ацетобутирата целлюлозы экспериментально было установлено:

$$V = K \log c + f(M_x), \tag{15}$$

где V — порог осаждения, т. е. критический объем осадителя; c — концентрация полимера в точке осаждения; K — константа; $f(M_x)$ — некая функция молекулярного веса.

Если V выражен в процентах, то c может быть выражена через начальную концентрацию:

$$c = c_0 \left(1 - \frac{V}{100}\right). \tag{16}$$

Значение $f(M_x)$ для данного молекулярного веса (M_x) можно установить, исследуя осаждение фракции полимера с известным молекулярным весом. Для этого строят график зависимости $\log c$ от V. Наклон прямой дает значение K, а отрезок на оси V при $c = 0$ соответствует значению $f(M_x)$. На основании исследования осаждения нескольких фракций находят значение $f(M_x)$ для широкого диапазона молекулярных весов.

Условно принимают, что мутность (T) соответствует количеству выпавшего осадка и что возрастание мутности ΔT при добавке новой порции осадителя (ΔV) связано с осаждением молекул определенной длины x. Тогда весовая фракция:

$$f_x = \frac{\Delta T}{1 - 10^{\frac{\Delta V}{K}} \left[\frac{100 - V}{100 - V - \Delta V}\right]}, \tag{17}$$

а соответствующий молекулярный вес M вычисляют из уравнения

$$f_x \left(1 - \frac{V}{100}\right) = \frac{1}{c_0} 10^{\frac{1}{K}[V - f(M_x)]}. \tag{18}$$

Однако на практике на выпадение осадка или повышение мутности системы влияет ряд факторов и получаемые таким образом кривые нельзя рассматривать как кривые МВР полимера. Путем турбидиметрического титрования скорее можно получить качественную картину полидисперсности, что весьма полезно для правильного подбора системы при фракционировании и для сравнительной оценки влияния условий синтеза или химических превращений полимеров на характер кривой МВР. Нужно отметить также, что калибрование зависимости мутности от молекулярного веса полимера является весьма трудоемкой операцией.

Весьма детальное описание методики и аппаратуры для турбидиметрического титрования было сделано Хэррисом и Миллером [110], которые исследовали этим методом кривые МВР различных образцов полиметилметакрилата. Растворителем служил ацетон, осадителем — вода. Для измерения мутности авторы пользовались установкой, схема которой приведена на рис. 40. Раствор полимера заливался в термостатированную ячейку (*1*) с плоскопараллельными стенками и осадитель приливался из микробюретки с делениями 0,01 *мм*. После добавки каждой порции (вначале по 0,1 *мл*, затем по 1,0 *мл*) раствор осторожно перемешивался вручную стеклянной мешалкой.

На рис. 41 приведены кривые осаждения узких фракций полиметилметакрилата и их смесей. На основании детального исследования авторы установили, что кривые МВР, полученные на основании турбиди-

метрического титрования, имеют более острый максимум, чем это имеет место при фракционном осаждении.

Ван Ю-хуай, Чен Шин-сен и Ван Бао-жень [111] применили турбидиметрическое титрование для изучения МВР поликапронамида. Ими

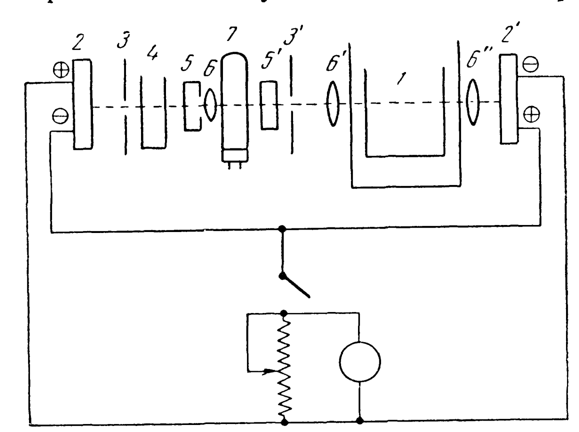


Рис. 40. Схема прибора для турбидиметрического титрования

1 — термостат; 2, 2' — фотоэлементы; 3, 3' — диафрагмы; 4 — водяная ячейка; 5, 5' — фильтры; 6, 6', 6'' — линзы, 7 — источник

был взят трехкомпонентный растворитель фенол — этанол — вода, а в качестве осадителя использовался ацетон. Концентрация исходного раствора составляла около 2 *г/л*.

Гордиенко [112], Гриль и сотр. [113] широко применяли турбидиметрическое титрование для изучения полиамидов, что позволило установить характер кривой МВР технического перлона. Этот метод был применен также для исследования поливинилхлорида [114] и других полимеров.

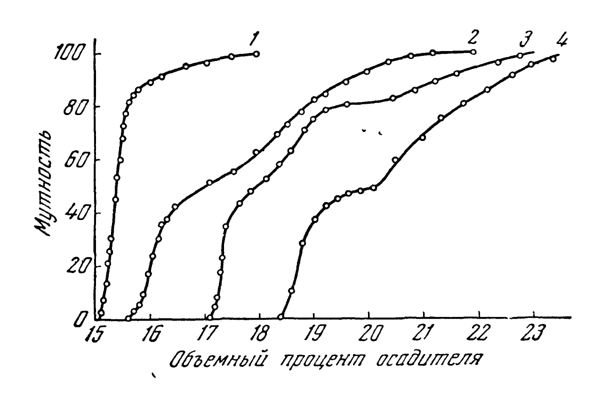


Рис. 41. Кривые осаждения полиметилметакрилата

1 — фракция с M_n =400 000; 2 — смесь двух фракций с M_n =89 000 и 400 000; 3 — смесь трех фракций с M_n =51 000, 150 000 и 400 000 (2 : 1 : 1); 4 — смесь двух фракций с M_n=89 000 и 600 000 (для ясности 3 и 4 сдвинуты вправо по оси на 1 и 3 единицы)

Турбидиметрическое титрование является очень удобным и быстрым методом для отличия гомополимеров и их смесей от сополимеров различного строения (регулярной и нерегулярной структуры, блок и привитых сополимеров).

Берлин и сотр. [115] путем турбидиметрического титрования показали, что растворимость привитого сополимера винилхлорида, бутилмет-

акрилата и метакриловой кислоты занимает среднее положение между растворимостью гомополимеров. Турбидиметрическое титрование является удобным методом для прослеживания процессов деструкции и структурирования полимеров под воздействием света, высоких температур и ионизирующих излучений. Так, например, в работе [116] было показано раздвоение максимума кривой распределения полиамидов в процессе облучения ионизирующими излучениями.

Крозер, Вайнрыб и Силина [131] применили турбидиметрическое титрование для изучения МВР промышленных образцов поликарбонатов. В качестве растворителя был взят хлороформ, осадителем служил метанол. Мутность измерялась обычным нефелометром Пульфриха. Титрование проводилось в термостатированной ячейке с плоскопараллельными стенками путем добавления осадителя очень малыми порциями (0,5 *мл*) через каждые 2—3 мин., что было достаточно для установления равновесия. Калибровка системы проводилась на узких фракциях поликарбоната, выделенных методом дробного осаждения петролейным эфиром из раствора поликарбоната в хлороформе. Делались поправки на неоднородность фракций. Авторы нашли, что величина выпадающих агрегатов не зависит от молекулярного веса.

Бреслер, Френкель, Пырков и др. [132] применили турбидиметрическое титрование для изучения состава сложных смесей, содержащих гомо- и блоксополимеры. Пырков сконструировал простую и удобную установку с использованием обычного фотометра Пульфриха.

7. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ

Для составления правильной картины распределения по молекулярным весам важное значение имеет правильная обработка результатов фракционирования, полученных любым методом.

Предложено множество способов построения интегральных и дифференциальных кривых распределения по массе или по числу молекул, но все они являются более или менее приближенными. В простейшем методе построения кривой распределения исходят из допущения, что кривые МВР внутри узких фракций, полученных при фракционировании, являются симметричными и, следовательно, их условно можно приравнять к гауссовской кривой или к треугольной функции распределения. Поэтому считают, что правая половина весового количества каждой фракции имеет больший молекулярный вес, чем средняя величина, а левая половина — меньший молекулярный вес.

Следовательно, если по оси абсцисс откладывать средний молекулярный вес фракций, начиная с фракции с минимальным молекулярным весом, а по оси ординат их весовую долю, суммируя все предыдущие фракции, то получится ступенчатая кривая, аналогично изображенной на рис. 24 (см. стр. 48). Вместо молекулярного веса фракций можно откладывать вязкость или другую величину, связанную с молекулярным весом.

Интегральная функция распределения по весу (W_x) может быть выражена уравнением

$$W_x = \sum_{x=1}^{x} f_x, \qquad (19)$$

где f_x — весовая доля молекул со средней длиной цепи x.

Марк и Рафф [117] предлагают провести плавную линию, соединяя середины площадок этих ступеней, чтобы получить интегральную кривую МВР. Дифференциальные кривые распределения по массе (т. е. весовую функцию распределения) получают дифференцированием интегральной кривой графическим или аналитическим методом. Таким

образом, распределение по весу — $\frac{dW_x}{dM_x}$, а распределение по числу молекул — $\frac{1}{M_x} \cdot \frac{dW_x}{dM_x}$.

Для графического дифференцирования Цянь Жэнь-юань [118] предлагает использовать очень простой и удобный прибор, изготовленный из органического стекла.

Построение кривой МВР указанным выше способом дает удовлетворительные результаты только при отборе достаточно большого количества фракций, более или менее одинаковых по весу. В противном случае уже при построении интегральной кривой могут быть случайные ошибки, которые усугубляются при графическом способе дифференцирования. Особенно большие ошибки могут получиться на краях кривой распределения.

Таблица 11

Изображение результатов фракционирования [9]

№ фракции	Содержание фракций, вес. %	Значение каждой фракции на интегральной кривой	Степень полимеризации
1	2	3	4
1	2,5	1,25	153
2	2,0	3,5	335
3	8,3	8,65	400
4	5,6	15,6	565
5	5,2	21,0	620
6	13,3	30,25	710
7	7,5	39,65	910
8	12,8	50,8	990
9	13,6	64,0	1280
10	5,5	73,55	1390
11	19,6	86,2	1760
12	4,1	97,95	2480

Шульц [9], исходя из тех же допущений, которые были указаны выше, предлагает строить интегральную кривую распределения аналитическим способом. Для этого составляется таблица (табл. 11), где в первой графе записываются номера фракций, во второй — процентное содержание фракций. В третьей графе записывается суммарный вес фракций, полученный путем прибавления половины веса очередной фракции к предыдущей сумме (для первой фракции $0+1/2$ веса первой фракции).

Как видно из табл. 11, в результате такого суммирования ошибка получается небольшая (в данном случае 0,05%).

В четвертой графе приводится средний молекулярный вес (или степень полимеризации) соответствующих фракций. На интегральную кривую, где по оси абсцисс откладываются данные 4-й графы, по оси ординат непосредственно откладываются данные 3-й графы табл. 11. Дифференциальную кривую распределения по весу получают, как описано в предыдущем случае. Если хотят выразить функцию распределения по числу молекул (N^x), то строят соответствующую кривую, деля для каждого значения молекулярного веса величину $\frac{dW}{dM_x}$ на соответствующий молекулярный вес (M_x).

Приведенные выше методы не учитывают асимметрию кривых МВР внутри узких фракций и перекрывание фракций. Билл и др. [119] предложили более точный способ, учитывающий перекрывание фракций, который, по отзывам некоторых исследователей, позволяет получить более точное изображение кривой·МВР даже при небольшом числе отобранных фракций [120]. Расчет по этому методу довольно громоздкий, поэтому изложение его здесь было сочтено нецелесообразным.

Тун Ли-хэ [43] показал, что S-образные интегральные кривые распределения могут быть выражены уравнением

$$I_x = 1 - e^{-ax^b}, \qquad (20)$$

где I — суммарный вес фракций; x — степень полимеризации или молекулярный вес; a и b — константы.

Дифференцирование уравнения (20) дает весовую функцию распределения

$$W_x = \frac{dI_x}{dx} = abe^{-ax^b}\,x^{b-1}. \qquad (21)$$

Если отложить $\log\frac{1}{1-I_x}$ по x (или по $[\eta]$) на log log-шкале, то уравнение (20) дает прямую с наклоном b и отрезком на оси ординат $\log\,(a, \log e)$.

При этом прямые линии получены для многих классов полимеров (полиметилметакрилат, полистирол, полиамиды и др.).

Чиампа и Шмидт [121] предложили новый метод построения кривой молекулярновесового распределения, основанный на комбинации фракционирования с анализом полидисперсности отдельных фракций. При этом принимается, что весовое распределение по молекулярным весам внутри фракции можно представить модельной функцией:

$$q_i = c\left(\frac{M}{b}\right)^n \exp(M/b), \qquad (22)$$

параметры которой (b и c) находятся путем сопоставления среднечислового и вискозиметрического молекулярных весов:

$$(n+a)!\,/\,n^a n! = \left(\frac{\overline{M}_v}{\overline{M}_n}\right)^a, \qquad (23)$$

где a — показатель степени в формуле для характеристической вязкости:

$$[\eta] = KM^a;$$

$$b = \frac{\overline{M}_n}{n}; \quad c = [(n-1)!\,\overline{M}_n]^{-1}.$$

Для экспериментальной проверки этого способа авторы [121] разделили полиакрилонитрил на 9 фракций путем осаждения н.гептаном из раствора в диметилформамиде, после чего $\overline{M}_n$ и $\overline{M}_v$ каждой фракции определяли соответственно осмотически и по вязкости. Во всем ряду молекулярных весов ($\overline{M}_v$ от $6{,}3\cdot10^3$ до $1{,}4\cdot10^5$) $\overline{M}_v > \overline{M}_n$ и расчет $\tilde{q}_i$ удалось провести по указанной выше схеме. Результирующая суммарная функция распределения $Q(M) = \Sigma\, q_i$ характеризуется большой асимметрией и одним максимумом при мол. весе 25 000. При расчете по способу Шульца с графическим дифференцированием ступенчатой интегральной кривой осаждения получается второй фиктивный максимум при мол. весе 75 000.

Предложены и другие методы построения исправленных кривых МВР [122]. Безусловно самым безупречным методом является изучение кривых распределения отдельных фракций в ультрацентрифуге [123], что будет детально рассмотрено в гл. V.

Выше были рассмотрены лишь основные, наиболее распространенные методы фракционирования полимеров, которые могут быть в том или ином варианте воспроизведены в любой лаборатории.

Предложены также другие методы фракционирования или определения кривых МВР без выделения фракций, которые еще не нашли широкого применения и разработаны слабо. Так, например, Доун и Фрейнд [124], исследуя диффузию в растворах полидисперсных веществ, вычислили три средних величины коэффициента диффузии для изучаемой системы, которые могут быть отнесены к средневесовым. Пользуясь этими средними величинами, можно оценить функции распределения в полидисперсной системе. Авторы нашли, что теоретически вычисленные и найденные кривые распределения находятся в достаточно хорошем согласии.

В дальнейшем [125] этот метод был значительно улучшен и было найдено, что, пользуясь D_1/D_2 и D_2/D_3 и значениями a в уравнении $D=KM^{-a}$, можно подобрать соответствующую функцию распределения из известных для изучаемой системы. Так были найдены хорошие совпадения в случае наличия в изучаемых системах распределения Лансинга — Крэмера и Зимма.

Голуб [126] исследовал возможность фракционирования бутадиенстирольного каучука (GR-S) путем избирательного «сшивания» более высокомолекулярных фракций при действии персульфата калия. Были проведены опыты с каучуками GR-S, полученными при 5 и 50° С. Определялись процент желатинизированного каучука и вязкость золь-фракции полимера в зависимости от продолжительности действия персульфата калия. Опыты показали, что различие в скоростях образования поперечных связей действительно наблюдается, так как вязкость золь-фракции падает по мере желатинизации. Метод содержит ряд усложняющих факторов, которые делают его малоперспективным для целей фракционирования.

Для фракционирования полимеров предложено применять также метод зонного плавления [127].

Для этой цели используют стеклянную колонку высотой 30 *см*, заполненную расплавленным нафталином. Нафталин предварительно очищают методом зонного плавления путем протягивания колонки через нагреватель, снабженный таким источником питания, чтобы получить по возможности более узкую зону плавления. 200 *мг* полистирола помещают сверху колонки и переводят его в раствор путем пропускания колонки через нагреватель. После выдерживания в течение 6 час. верхнего слоя (высотой 6 *см*) в расплавленном состоянии колонка медленно продвигается через нагреватель со скоростью 25 *мм/час*. За 8 циклов пропускания колонки через нагреватель достигается равномерное распределение полимера по высоте колонки. Содержимое ее вынимают частями и из отдельных частей удаляют нафталин путем возгонки.

Полученный полимер имел вид тонких волокон. Найденное таким образом молекулярновесовое распределение сравнивалось с данными турбидиметрического титрования.

Предложены также методы фракционирования полимеров, основанные на использовании электронного микроскопа [128], фильтрующих мембран [129] и др. [13].

Таблица 12

Примеры применения различных методов фракционирования к некоторым классам полимеров*

Полимер	Метод фракционирования	Растворитель/осадитель или их смесь	Литературная ссылка
		I. Карбоцепные полимеры	
		1. Гомополимеры	
Полиэтилен	Дробное осаждение	Жидкий этилен (130 *атм*, 80°С)	[134]
		Толуол/н.пропанол	[72, 108]
		85% 2-этилгексанола + 15% декалина	[70, 90]
		Ксилол/н.пропанол (90°С)	[135]
		Ксилол/триэтиленгликоль (130°С)	[43]
		Ксилол, толуол, бензол/полиэтиленгликоль (75°С)	[108]
		Толуол/полиоксиэтиленгликоль (80°С)	[42, 136]
		Ксилол/полиэтиленгликоль (80°С)	[137]
	Дробное растворение (экстракция)	Толуол	[81, 108]
		Ксилол	[138]
		Ксилол триэтиленгликоль (130°С)	[43]
		Ксилол/н. бутанол (120°С)	[84]
		Ксилол/целлозольв (127°С)	[88—90]
Полипропилен	Дробное осаждение	Бензол (охлаждение)	[139]
		Ксилол/полиэтиленгликоль	[130]
	Дробное растворение	Эфир, гептан	[79, 80]
	Экстракция коацервата	Ксилол + триэтиленгликоль	[130]
	Экстракция в колонке	*о*-Дихлорбензол + метилкарбитол	[130]
		Керосин (ксилолы) + бутилкарбитол	[59]
	Хроматографический	(На силикагеле)	[93]
Полиизобутилен	Дробное осаждение	Жидкий этилен (при 130 и 80°С)	[134]
		Бензол/ацетон	[30]
		2,4,4-Триметилпентен/н.бутанол	[140]
	Хроматографический	(На угле, 2-метилгептан)	[140]
		Толуол + метанол	[141]
Полистирол	Дробное осаждение	Бутилкетон/бутанол + 2% воды	[119]
		Жидкий этилен (130 *атм*, 80°С)	[134]
		Метилэтилкетон + бутанол (испарение растворителя)	[69]
		Бутилкетон/метанол (38° С)	[18]
		Толуол/петролейный эфир	[142]
		Этилацетат/этанол	[143]
		Бензол/метанол	[144]
		Хлороформ/метанол	[81]
		Толуол/метанол	[73, 145, 146]
		Бутилкетон/метанол	[120, 146]
		Бутилкетон/этанол	[147]
	Дробное растворение (экстракция)	Сероуглерод/петролейный эфир	[84]
	Коацервация	Бензол/метанол	[148]
		Толуол/бутанол	[148]

* При составлении таблицы в основном использованы данные, приведенные в обзорной статье Гузмана [133].

Таблица 12 (продолжение)

Полимер	Метод фракционирования	Растворитель/осадитель или их смесь	Литературная ссылка
Полистирол	Коацервация	Хлороформ/бутанол	[108]
		Бутилкетон/бутанол	[108]
	Распределение между жидкими фазами	Ксилол/полиоксиметилен с мол. весом 280	[108]
	Турбидиметрическое титрование	Бензол/метанол	[149]
		Бутилкетон/ацетон + 1% воды	[150]
	Хроматографический	Бутилкетон/этанол (на угле)	[91, 94]
	По скорости седиментации	(В ультрацентрифуге)	[151]
	По седиментационному равновесию	Циклогексан и метилциклогексан (35 и 75° C)	[152]
	Диффузия через мембрану	Толуол	[129]
	Термодиффузия	»	[105]
	Зонное плавление	Нафталин	[127]
Поливинилхлорид	Дробное осаждение	Циклогексанон/н. бутанол	[153]
		Жидкий этилен (130 и 80° C)	[134]
		Циклогексанон/этиленгликоль	[28]
		Хлорбензол/циклогексан + ацетон/метанол	[154]
		Тетрагидрофуран/вода (50° C)	[28, 155]
	Дробное растворение	Тетрагидрофуран/вода (44° C)	[156]
		Циклогексанон/метанол	[133]
		Ацетон	[82]
	Турбидиметрическое титрование	Циклогексанон/гептан + четыреххлористый углерод (9 : 1)	[157, 62]
		Тетрагидрофуран/метанол	[150]
	Термодиффузия	Циклогексанон	[133]
Полихлортрифторэтилен (Kel-F)	Дробное осаждение	Дихлортрифторбензол/диэтилфталат (при 150° C)	[68]
Поливиниловый спирт	Дробное осаждение	Вода/ацетон	[158]
	Дробное растворение	Вода/метилацетат + метанол (34° C)	[84]
		Вода/н.пропанол (65° C)	[85]
	Термодиффузия		[159]
	Диффузия		[160]
Поливинилацетат	Дробное осаждение	Ацетон/метанол + вода (от 1 : 1 до 1 : 2)	[23]
		Ацетон/н. гексан	[161]
		Диоксан/изопропанол + бензол/изопропанол	[162]
		Ацетон/вода	[163]
	Дробное растворение (экстракция)	Метил- и этилацетат + петролейный эфир	[84, 85]
	Турбидиметрическое титрование	Ацетон/вода	[164]
	Распределение между жидкими фазами	Бензол + метанол + вода	[104]
	Хроматографический	(На активированном угле)	[165]
	Термодиффузия	Толуол	[105]
Полиакриловая кислота	Термодиффузия	Толуол	[159]
Полиметилакрилат	Дробное осаждение	Жидкий этилен (130 и 80° C)	[134]
		Ацетон/вода + метанол (7 : 3)	[133]
Полиакриламид	Дробное осаждение	Вода/метанол	[166]

Полимер	Метод фракционирования	Растворитель/осадитель или их смесь	Литературная ссылка
Полиакрилонитрил	Дробное осаждение	Диметилформамид/гептан + эфир (1 : 1)	[167]
		Диметилформамид/лигроин (50—60° С)	[103]
		Диметилформамид/гептан	[44, 154]
		Диметилформамид/гептан (60° С)	[121]
		Оксиацетонитрил + этанол/бензол или толуол	[42, 168]
	Дробное растворение (экстракция)	Диметилформамид + бутилацетат (при 90° С)	[84]
		Диметилформамид + гептан	[169]
	Термодиффузия	Диметилформамид	[170]
Поли-1,1-дигидроперфторбутилацетат	Дробное осаждение	Трифторбензол/метанол	[171]
Полиметакриловая кислота	Дробное осаждение	Метанол/эфир	[172]
		Метанол/метилизобутилкетон	[173]
Полиметилметакрилат	Дробное осаждение	Ацетон/водный ацетон	[39]
		Водный ацетон	[39]
		Бензол/циклогексан	[174, 175]
		Хлороформ/петролейный эфир	[176]
		Ацетон/гексан	[177]
		Хлороформ/гептан	[81]
		Бензол + хлороформ (3 : 1)/петролейный эфир	[178]
	Дробное растворение (экстракция)	Хлороформ/петролейный эфир	[84, 87]
	Турбидиметрическое титрование	Ацетон/вода	[110]
	Хроматографический	(На активированном угле)	[165]
	По скорости седиментации		[174, 175]
Полиэтилметакрилат	Дробное осаждение	Ацетон/ацетон + вода (4 : 1)	[179]
Поли-н.бутилметакрилат	Дробное осаждение	Ацетон/метанол	[180]
	Термодиффузия	Бензол	[106]
Поли-н.гексилметакрилат	Термодиффузия	Ацетон/абс. этанол	[65]
Полициклогексилметакрилат	Термодиффузия	Диоксан/метанол	[181]
Поли-N-фенилметакриламид	Термодиффузия	Ацетон/бензол	[64]
Поли-α-хлорвинилуксусная кислота	Дробное осаждение	Метанол/вода	[182]
Поливинилизобутиловый эфир	Дробное осаждение	Толуол + бутилкетон (1 : 1)/этанол	[183]
Поли-4-винилпиридин	Дробное осаждение	Нитрометан/бензол + *трет.* бутанол/бензол	[184]
Поливинилпирролидон	Дробное осаждение	Вода/ацетон	[185—187]
		Хлороформ/эфир + этанол/бензол	[186]
		Этанол/петролейный эфир	[187]
	Турбидиметрическое титрование	Вода/водный раствор сульфата натрия	[150]
	Термодиффузия	Вода и этанол	[105, 159]
Натриевая соль поли-*п*-сульфостирола	Дробное осаждение	4*N* водный NaJ/9*N* водный NaJ	[189]
Аммонийная соль поли-*п*-сульфостирола	Ионный обмен	(На дуолите)	[190]

Таблица 12 (продолжение)

Полимер	Метод фракционирования	Растворитель/осадитель или их смесь	Литературная ссылка
Полибутадиен	Дробное осаждение	Толуол/метанол	[204]
		Бензол/ацетон + диоксан с последующим осаждением смесью ацетон + метанол	[205]
		Бензол/этанол	[46, 48]
		Бензол/метанол	[48, 206]
		Бензол или толуол/н. бутанол	[48, 207]
	Дробное растворение	Петролейный эфир, бензол, хлороформ	[47]
	По скорости седиментации	(В ультрацентрифуге)	[208]
Полиизопрен	Дробное осаждение	Бензол или толуол/н. бутанол	[207]
Полихлоропрен	Дробное осаждение	Бензол/метанол	[209]
		Бензол/ацетон	[210]
	Термодиффузия	Бензол	[107]
Натуральный каучук	Дробное осаждение	Эфир/этанол	[52]
		Бензол/ацетон	[210]
		Бензол/метанол	[215]
		Бензол/изопропанол	[215]
		Хлороформ/ацетон	[216]
		Толуол/метанол (5°C, в атмосфере азота)	[217]
Гуттаперча	Дробное осаждение	Бензол/метанол	[217]
Хлорированный каучук	Дробное осаждение	Толуол/метанол (кипящий)	[218]
	Дробное растворение (экстракция)	н. Гексан	[219]
		Ацетон	[212]
Гидрокаучук	Дробное осаждение	Эфир/этанол	[49]
	2. Сополимеры		
Поли[бутадиен-*со*-стирол]	Дробное осаждение	Толуол/этанол	[211]
		Толуол/метанол	[212]
		Бензол/ацетон	[210]
		Бензол/метанол	[213]
	Хроматографический	(На активированном угле)	[141]
	Избирательная адсорбция	(На саже)	[97]
	По скорости седиментации	(В ультрацентрифуге)	[208]
	Диффузия через мембрану		[214]
Поли[бутадиен-*со*-акрилонитрил]	Хроматографический	(На угле)	[141]
Поли[стирол-*со*-малеиновый ангидрид]	Дробное осаждение	Ацетон/бензол	[191]
Поли[стирол-*со*-этилмалеат]	Дробное осаждение	Бутилкетон/циклогексан	[191]
Поли[винилэтиловый эфир-*со*-дивинилбензол]	Дробное осаждение	Ацетон + диоксан (1 : 1)/метанол + бутилкетон	[192]
Поли[стирол-*со*-1,3-винилтолуол]	Дробное осаждение	Бутилкетон/бутанол	[193]
Поли[винилацетат-*со*-винилиденцианид]	Дробное осаждение	Нитрометан/метанол + вода (1 : 1) + метанол (50°C)	[194]
Поли[винилхлорид-*со*-акрилонитрил]	Дробное осаждение	Ацетон/метанол	[195]

Примечание: *со* — сополимер; *пр* — привитой сополимер.

Полимер	Метод фракционирования	Растворитель/осадитель или их смесь	Литературная ссылка
Поли[изопропилвиниловый эфир-*со*-бутадиен]	Дробное осаждение	Бензол/метанол	[196]
Поли[стирол-*со*-метилметакрилат]	Дробное осаждение	Бутилкетон/диизопропиловый эфир	[197]
Поли[кумарон-*со*-инден]	Дробное осаждение	Бензол + этилацетат/метанол	[198]
3. Блок-сополимеры			
Поли[стирол-*со*-метилметакрилат]	Турбидиметрическое титрование	Ацетон/вода	[149]
Поли[винилацетат-*со*-метилметакрилат]	Турбидиметрическое титрование	Ацетон/вода	[149]
Поли[бутадиен-*со*-стирол-*со*-эпоксид]	Турбидиметрическое титрование	Хлороформ/метанол	[199]
оли[стирол-*со*-бутадиен]	Дробное растворение	Бензол	[200]
4. Привитые сополимеры			
Поли[метилметакрилат-*пр*-винилацетат]	Дробное осаждение	Ацетон/метанол	[201]
Поли[стирол-*пр*-винилацетат]	Дробное осаждение	Бутилкетон/метанол	[201]
Поли[метилметакрилат-*пр*-винилхлорид]	Дробное осаждение	Диоксан/метанол	[201]
Поли[метилметакрилат-*пр*-стирол]	Дробное осаждение	Хлороформ/метанол	[201]
Поли[винилхлорид-*пр*-метилметакрилат]	Дробное осаждение	Диоксан/метанол	[201]
Поли[винилацетат-*пр*-метилметакрилат]	Дробное осаждение	Ацетон/метанол + вода (1 : 2)	[201]
Поли[винилбензоат-*пр*-метилметакрилат]	Дробное осаждение	Ацетон/метанол	[202]
Поли[винилбензоат-*пр*-винилацетат]	Дробное осаждение	Ацетон/метанол и вода	[202]
Поли[хлорметилстирол-*пр*-изобутилен]	Дробное осаждение	Бензол + бутилкетон (1 : 4)/метанол	[203]
Поли[винилхлорид-*пр*-(бутилметакрилат-*со*-метакриловая кислота)]	Дробное осаждение		[115]
II. Гетероцепные полимеры			
1. Полиэфиры			
Этиленадипинат	Дробное осаждение	Бензол/петролейный эфир	[32]
Декаметиленадипинат	Дробное осаждение	Бензол/петролейный эфир	[32]
Полиэфиры из адипиновой, себациновой, винной кислот и 1—6-гексаметиленгликоля и 1—10-декаметиленгликоля	Дробное осаждение и растворение	Бензол/метанол	[220]
Гексаметилендибутилсебацинат	Дробное растворение и осаждение	Метанол Бензол	[220]
Гексаметилентартрат	Хроматографический	(На мочевине)	[92]

Полимер	Метод фракционирования	Растворитель/осадитель или их смесь	Литературная ссылка
Полиэфиры из янтарной, пимелиновой кислот и гликолей	Дробное осаждение	Бензол/метанол	[221]
Полиэфир из себациновой кислоты и гексаметиленгликоля и гексаметилентриола	Дробное осаждение	Бензол/метанол	[221]
Глицероладипинат	Дробное осаждение	Бутанол/петролейный эфир	[222]
из 1—11-оксиундекановой кислоты	Дробное осаждение	Бензол/метанол (при 55° С)	[223]
Полиэтилентерефталат	Дробное осаждение	Фенол + тетрахлорэтан/лигроин (при 65° С)	[103]
		Фенол/циклогексан (при 70° С)	[224]
		м-Крезол/лигроин с т. кип. 100° С (при 50° С)	[62]
		Диметилформамид/лигроин	[62]
		Фенол + хлорбензол/керосин	[63]
	Дробное растворение (экстракция)	Фенол + тетрахлорэтан (3 : 2)/нонан (при 95° С)	[84]
	Распределение между жидкими фазами	*м*-Крезол/петролейный эфир	[62, 72]
Поликарбонаты	Хроматографический	(На активированном угле)	[95]
	Дробное осаждение	Тетрагидрофуран/метиленхлорид	[35, 66]
	Турбидиметрическое титрование	Хлороформ/метанол	[131]
2. Полиамиды			
Полигексаметиленадипинамид	Дробное осаждение	Фенол/вода	[100]
		м-Крезол/циклогексан	[24, 57, 62]
Поликапронамид	Дробное осаждение	*м*-Крезол/циклогексан	[36]
		м-Крезол/петролейный эфир	[225]
		м-Крезол/лигроин (при 50° С)	[103]
		Бензол + крезол/бензин	[58]
		Фенол/вода (при 70° С)	[226]
		75%-ная муравьиная кислота/вода	[46]
		Фенол + хлорбензол (1 : 1)/бензин	[63]
		Муравьиная кислота + пропилацетат	[84]
	Дробное растворение (экстракция)	Фенол + этиленгликоль + вода	[102]
	Турбидиметрическое титрование	Фенол + этанол + вода	[111, 113]
	Распределение между жидкими фазами	Фенол/вода (при 70° С)	[100, 227]
		м-Крезол/лигроин	[103]
Поли[капронамид-*со*-гексаметиленадипинамид)	Дробное осаждение	Фенол/вода (при 70—90° С)	[228]
Поли[капронамид-*со*-гексаметиленадипинамид-*со*-гексаметиленазелаинамид]	Дробное осаждение	Метанол/эфир	[276]
	Турбидиметрическое титрование	Уксусная кислота/вода	[116]

Полимер	Метод фракционирования	Растворитель/осадитель или их смесь	Литературная ссылка
		3. Полисахариды и их производные	
Целлюлоза	Дробное осаждение	2*N* едкий натр	[37]
		Медноаммиачный или медноэтилендиаминовый раствор/ /пропанол	[229]
	Дробное растворение	То же	[230]
Ацетат целлюлозы	Дробное осаждение	Ацетон/95%-ный этанол	[231]
		Водный ацетон/гептан + ацетон (3 : 1)	[232]
		Ацетон + вода (3 : 1)/вода	[233]
		Ацетон/вода	[133]
	Дробное растворение	Уксусная кислота + вода	[78]
		Ацетон + метанол	[86, 87]
		Ацетон + этанол (или бутилацетат)	[76]
	Турбидиметрическое титрование	Бутанол + этанол (4 : 1)/ /95%-ный этанол	[234]
	Термодиффузия	Дихлорэтан	[170]
Ацетобутират целлюлозы	Дробное осаждение	Ацетон/вода + ацетон (1 : 1) + + 2%-ный водный раствор соли	[235]
		Ацетон/изопропиловый эфир	[236]
	Турбидиметрическое титрование	Ацетон/этанол + вода (3 : 1)	[109]
		Ацетон + вода (91 : 9)/вода	[55]
		Ацетон/этиловый эфир	[53]
Нитрат целлюлозы	Дробное осаждение	Ацетон/н. гексан	[237]
		Этилацетат/н. гептан	[51, 238]
		Ацетон/вода	[26]
		Ацетон/ацетон + вода (1 : 1)	[50, 239]
		Ацетон/петролейный эфир	[67, 240]
		Ацетон + 9% воды/вода	[241]
		Ацетон/ацетон + вода (1 : 4)	[242]
		Ацетон/лигроин	[33]
		Ацетон+н.гексан (1 : 1) /н.гексан	[243]
		Ацетон/ацетон + вода (4 : 1)	[244]
		Ацетон/гептан	[81]
	Дробное растворение	Ацетон + вода + метанол	[86]
		Ацетон + вода	[77]
		Этилацетат + 95%-ный этанол	[240]
	Хроматографический	(На крахмале)	[245]
		(На активированном угле)	[165]
	Распределение между жидкими фазами	Метилацетат/вода, этанол, бутилацетат	[245]
	Турбидиметрическое титрование	Ацетон/метанол + вода (9 : 1)	[246]
Этилцеллюлоза	Дробное осаждение	Элацетат + ацетонит (1 : 4)/вода	[247]
		Этанол/газолин	[54]
Трибутират целлюлозы	Дробное осаждение	Ацетон/вода	[248]
Полиарабиноза	Дробное осаждение	Ацетон/петролейный эфир	[249]
	Хроматографический	(На древесном угле)	[249]
Крахмал	Центрифугирование	(В разбавленной щелочи)	[250]
	Осаждение	Тимол/н. бутанол	[251]
	Дробное осаждение	Вода и щелочь	[252]
Амилоза	Дробное осаждение	Ацетон/ацетон + вода (1 : 1)	[253]

Полимер	Метод фракционирования	Растворитель/осадитель или их смесь	Литературная ссылка
Пектины	Дробное осаждение Фильтрация через мембраны	Диоксан/петролейный эфир	[254] [214]
Амилопектин	Центрифугирование		[255]
Декстран	Дробное осаждение	Вода/95%-ный этанол Вода/метанол	[256] [257]
Альгинат натрия	Дробное осаждение	Вода/хлористый марганец + хлористый кальций Вода/хлористый натрий	[258] [259]
Лигносульфонат натрия	Дробное растворение Диффузия	Раствор хлористого натрия/ /95%-ный этанол	[260] [260]
Агар	Дробное растворение	Вода	[16]
4. Белки, полипептиды, нуклеокислоты			
Полисаркозиндиметиламид	Хроматографический	Диоксан/вода	[96]
Поли-γ-бензил-*l*-глютамат	Дробное растворение Диализ Бумажная хроматография	Муравьиная кислота или горячий этанол Диоксан	[261] [261] [261]
Грамицидин-S	Распределение между двумя жидкими фазами	(Противоток)	[262]
Белки плазмы крови	Дробное осаждение	Этанол	[263]
Серумальбумин	Диффузия		[264, 265]
Лактоглобулин	Дробное осаждение	2,2*N* раствор сульфата аммония	[266]
Желатина	Коацервация Дробное растворение	Вода/этанол Вода	[267] [81]
Фиброин шелка	Дробное осаждение	Раствор роданистого лития ($d = 1,2$)/вода	[268]
Рибонуклеиновая кислота	Дробное растворение (экстракция) Ионный обмен	(Носитель целлюлоза) (На амберлите)	[269] [269]
Дезоксирибонуклеиновая кислота	По скорости седиментации	(В ультрацентрифуге)	[270]
5. Разные			
n-Крезол-формальдегидная смола	Дробное осаждение	Бензол/петролейный эфир Толуол/петролейный эфир Тетрагидрофуран/петролейный эфир Бензол/метанол Метанол + тетрагидрофуран (2 : 1)/вода	[271]
		Диоксан, дихлорэтан, трихлорэтилен/метанол, этанол, н. пропанол, н. бутанол, формамид, этиловый эфир	[272]

Таблица 12 (окончание)

Полимер	Метод фракционирования	Растворитель/осадитель или их смесь	Литературная ссылка
Фенол-формальдегидная смола	Дробное осаждение	Ацетон/петролейный эфир	[272]
		Метанол/вода	[272]
		Щелочь/кислота	[272]
		Ацетон + метанол/петролейный эфир	[222]
	Коацервация	Этанол или диоксан/водный раствор солей	[61]
		Метанол, этанол, н. пропанол, ацетон, диоксан/вода с CO_2	[61]
Мочевино-альдегидная смола	Дробное осаждение	Этанол + вода (1 : 1)/метанол	[273]
Полиэтиленоксид, полипропиленоксид	Распределение между двумя жидкими фазами	Вода/н. гексан и вода/хлороформ + бензол	[274]
Полидиметилсилоксан	Дробное осаждение	Бензол/метанол	[277]
Полиалюмофенилсилоксан	Дробное осаждение	Бензол/петролейный эфир	[278]
	Хроматографический	(На угле)	[275]
Силиконы	Распределение между двумя жидкими фазами	Метанол/четыреххлористый углерод/циклогексан	[275]

Литература

1. J. Danon и др. J. Polymer Science, **34**, 517 (1959).
2. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский. Краткие очерки по физико-химии полимеров. Изд-во МГУ, 1960.
3. С. А. Гликман. Введение в физическую химию высокополимеров. Саратов, 1959.
4. P. J. Flory. Principles of Polymer Chemistry. New York, 1953.
5. А. А. Тагер. Растворы высокомолекулярных соединений. М.— Л., Госхимиздат, 1951.
6. H. Tompa. Polymer Solutions. Butterworth. London. 1956.
7. P. J Flory. Principles of Polymer Chemistry New York, 1953, p. 560.
8. I. N. Brönsted. Zeit. Phys. Chem. Bodenstein Festband, 257 (1931).
9. G. W. Schulz. Zeit. Phys. Chem., **B46**, 137 (1940); **B47**, 155 (1940).
10. Методы исследования полимеров. Под ред. Аллена М., ИЛ, 1961, стр. 47.
11 P. Flory. J. Chem. Phys., **12**, 425 (1944).
12. R. Z. Scott. J. Chem. Phys., **13**, 178 (1945).
13. L. H. Cragg, N. Hammerschlag. Chem. Rev., **39**, 80 (1946).
14. С. Р. Рафиков, В. В. Коршак. Изв. АН СССР, ОХН, **1944**, 432; R. Ginell. J. Polymer. Science, **7**, 413 (1951).
15. С. А. Гликман. Введение в физическую химию высокополимеров. Саратов, 1959, стр. 232.
16. С. А. Гликман, И. Г. Шубцова. Коллоидн. ж., **19**, 281 (1957).
17. I. M. Hirshfield, E. R. Allen. J. Polymer Science, **39**, 551 (1959).
18. E. H. Merz R. W. Raetz. J. Polymer Science, **5**, 587 (1950).
19. Г. Штаудингер. Высокомолекулярные органические соединения. Каучук и целлюлоза. Л., ОНТИ, Химтеорет, 1935, стр. 157.
20. E. V. Sayre. J. Polymer Science, **10**, 175 (1953).
21. R. L. Scott. Ind. Eng. Chem., **45**, 2532 (1953).
22. A. M. Sookne, H. A. Rutherford, H. Morn, I. Harris. J. Res. Nat. **Bur.** Stand., **29**, 123 (1942).
23. R. H. Wagner. J. Polymer Science, **2**, 21 (1947).
24. G. J. Howard. J. Polymer Science, **39**, 548 (1959); **37**, 310 (1959).
25. А. Г. Пасынский. Сб. Исследования в области высокомолекулярных соединений. М.— Л., Изд-во АН СССР, 1949, стр. 263.
26. А. И. Медведев, С. В. Денисов. ЖПХ, **6**, 880 (1933); А. И. Медведев. Kunststoffe, **23**, 249, 273 (1933).
27. S. Claesson. J. Polymer Science, **16**, 193 (1955).
28. Z. Menčik. J. Polymer Science, **17**, 147 (1955).
29. U. Bianchi, V. Magnasco, C. Rossi. Ricerca Scient., **28**, 1412 (1958).
30. P. Flory. J. Am. Chem. Soc., **65**, 372 (1943).

31. R. L. Zapp, F. P. Baldwin. Ind. Eng. Chem., **38**, 948 (1946).
32. С. Р. Рафиков, В. В. Коршак, Г. Н. Челнокова. ДАН СССР, **57**, 357 (1947); Изв. АН СССР, ОХН, **1948**, 642.
33. A. M. Meffroy-Biget. Bull. Soc. Chim. France, **1954**, 458; Comt. rend., **240**, 1707 (1955).
34. G. Meyrhoff. Z Elektrochem., **61**, 325 (1957); Makromol. Chem., **12**, 45 (1954).
35. G. W. Schulz, A. Horbach. Makromol. Chem., **29**, 93 (1959).
36. J. Juilfs. Koll. Zeit., **141**, 88 (1955).
37. S. Coppick, O. A. Battista, M. R. Lyton. Ind. Eng. Chem., **42**, 2533 (1950).
38. A. Broda, T. Niwinska, S. Polovinski. J. Polymer Science, **29**, 183 (1958); **32**, 343 (1958).
39. I. H. Baxendale, S. Bywater, M. G. Evans. J. Polymer Science, **1**, 237 (1946).
40. R. S. Spenger. J. Polymer Science, **3**, 606 (1948).
41. J. Tanaka. J. Soc. Chem. Ind. Japan, **47**, 684 (1944).
42. L. Nicolas. Makromol. Chem., **24**, 173 (1957).
43. L. H. Tung. J. Polymer Science, **20**, 495 (1956); **24**, 333 (1957).
44. H. Kobayashi. J. Polymer Science, **26**, 230 (1957).
45. G. Ciampa, H. Schmidt. Chim. e Ind., **37**, 169 (1955).
46. Чжан Дэ-хэ, Чэнь Кан, Цянь Жэнь-юань. Acta Chim. Sinica, **21**, 63 (1955).
47. И. И. Жуков, Ф. М. Симкович, С. Л. Талмуд, В. П. Никольская. Синт. каучук, № 6, 18 (1935); И. И. Жуков, В. А. Комаров. Сборник трудов опытного завода им. С. В. Лебедева, 1938, стр. 33.
48. В. А. Комаров, Н. П. Селиванова. Синт. каучук, № 10, 23 (1936).
49. H. Staudinger, W. Schaal. Helv. Chim. Acta, **13**, 1355 (1930).
50. J. Duclaux, E. Wollman. Bull. Soc. chim., **27**, 414 (1920).
51. С. А. Гликман. ЖФХ, **5**, 885 (1934); Сб. Пластические массы, т. 1. Л., Химтеорет, 1935, стр. 20.
52. С. А. Гликман. Koll. Z., **76**, 84 (1936).
53. С. Н. Данилов, Ю. М. Гольдфарб, Е. В. Зайцева. ЖПХ, **12**, 85 (1939).
54. С. Н. Ушаков, И. М. Геллер. Сб. Пластические массы. Л. ОНТИ, 1939. стр. 30.
55. R. L. Mitchell. Ind. Eng. Chem., **45**, 2526 (1953).
56. Б. М. Коварская, С. М. Липатов. Коллоидн. ж., **5**, 67 (1939).
57. В. В. Коршак, В. А. Замятина. Изв. АН СССР, ОХН, **1947**, 412.
58. F. Rybnicar. Chem. Listy, **49**, 1442 (1955).
59. P. W. Wijga, J. Van Schooten, J. Boerma. Makromol. Chem., **36**, 115 (1959).
60. Ch. A. Marshall, R. Mock. J. Polymer Science, **17**, 591 (1955).
61. A. Buzágh, K. Udvarhelyi, F. Horkay. Koll. Z., **154**, 130 (1957).
62. K. Überreiter, T. Götze. Makromol. Chem., **29**, 61 (1959).
63. А. А. Геллер, А. А. Конкин, В. А. Мягков. Хим. волокна, № 3, 10 (1960).
64. М. И. Савицкая, С. Я. Френкель. ЖФХ, **32**, 1063 (1958).
65. S. N. Chinai. J. Polymer Science, **25**, 413 (1957).
66. S. D. Douglas, W. N. Stoops. Ind. Eng. Chem., **38**, 948 (1946).
67. Т. И. Сушкевич, Х. У. Усманов. Высокомолек. соед., **3**, 359 (1961).
68. H. Okamoto. J. Polymer Science, **37**, 173 (1959).
69. A. I. Goldberg, W. P. Hohenstein, H. Mark. J. Polymer Science, **2**, 504 (1947).
70. H. S. Kaufman, E. K. Walsh. J. Polymer Science, **26**, 124 (1957).
71. H. Wesslau. Makromol. Chem., **20**, 111 (1956); M. Socci, G. Lanzavecehia. Ricerca Scient., **25**, Suppl., 497 (1955).
72. K Überreiter. H. I. Orthmann. G. Sorge. Makromol. Chem.. 8, 21 (1952).
73. C. Booth. J. Polymer Science, **45**, 443 (1960).
74. K. Jagami, F. Kanó. J. Soc. Text. Cell. Ind. Japan, **13**, 837 (1937).
75. И. Маркуссон. Асфальт. М.—Л., 1926.
76. F. Howlett. A. R. Urquhart. J. Textile Inst., **371**, 89 (1946).
77. В. Роговин, С. Глазман. ЖПХ, 8, 1237 (1935); **9**, 2256 (1936); ЖОХ, **7**, 2167 (1937).
78. З. Роговин, М. Иоффе. Koll. Z., **76**, 210 (1936).
79. G. Natta и др. J. Am. Chem. Soc., **77**, 1708 (1955).
80. G. Ciampa. Chim. e Ind., **38**, 298 (1956).
81. H. Sihtola, E. Kaila. N. Virkola. Makromol. Chem., **11**, 70 (1953).
82. С. М. Липатов, И. Н. Путилова. Коллоидн. ж., **1**, 83 (1935); С. М. Липатов, С. И. Меерсон. Коллоидн. ж., **9**, 423 (1947).
83. L. Jacqué, A. Jousellin и др. Compt. rend., **227**, 1031 (1948).
84. O. Fuchs. Makromol. Chem., **5**, 245 (1950); 7, 259 (1951); Z. Electrochem., **60**, 229, 241 (1956).
85. A. Beresniewicz. J. Polymer Science, **35**, 321 (1959).
86. V. Desreux. Rec. trav. chim., **68**, 789 (1949).
87. V. Desreux, M. C. Spiegel. Bull. Soc. Chim. Belg., **59**, 476 (1950).
88. P. M. Henry. J. Polymer Science, **36**, 3 (1959).

89. P. S. Francis, R. C. Cooke, I. H. Elliott. J. Polymer Science, **31**, 453 (1958).
90. H. W. Wesslau. Makromol. Chem., **26**, 96 (1958).
91. C. A. Baker, R. I. P. Williams. J. Chem. Soc., **1956**, 2352.
92. W. Kern, H. Schmidt, H. E. Steinweter. Makromol. Chem., **16**, 74 (1955).
93. G. Natta, M. Pagoraro, M. Peraldo. Ricerca Scient., **28**, 1473 (1958).
94. S. L. Yeh, H. L. Frisch. J. Polymer Science, **27**, 149 (1958).
95. S. D. Bruck. J. Polymer Science, **32**, 519 (1958).
96. S R. Caplan. J. Polymer Science, **35**, 409 (1959).
97. M. A. Golub. J. Polymer Science, **11**, 583 (1953).
98. G. V. Schulz, E. Nordt. J. Pract. Chem., **155**, 115 (1940).
99. I. N. Brönsted. Zeit. Phys. Chem. Bodenstein Festband, 260 (1931).
100. G. B. Taylor. J. Am. Chem. Soc., **69**, 635 (1947).
101. M. Laczkowski, E. Turska. Roczn. Chem., **29**, 941 (1955).
102. E. Turska, M. Laczkowski. J. Polymer Science, **23**, 285 (1957).
103. А. Гордиенко. Faserforsch. Textiltechn., **4**, 499 (1953).
104. R. Rigamonti, E. Meda. Ricerca Scient., **25**, Suppl., 457 (1955).
105. H. Langhammer. Koll. Z., **146**, 44 (1956); Svensk kem. tidskr., **69**, 328 (1957); J. Polymer Science, **29**, 505 (1958).
106. I. Kössler, J. Krejsa. J. Polymer Science, **29**, 69 (1958); **35**, 308 (1959).
107. I. Kössler, M. Stolka. J. Polymer Science, **44**, 213 (1960).
108. A. Nasini, C. I. V. Mussa. Makromol. Chem., **22**, 59 (1957).
109. G. H. Morey, J. W. Tamblyn. J. Appl. Phys., **16**, 419 (1945).
110. I. Harris, G. I. Miller. J. Polymer Science, **7**, 377 (1951).
111. Wang Iu-huai, Chen Ching-hsien, Wang Pao-jen. Acta Chim. Sinica, **21**, 72 (1955).
112. А. Гордиенко и др. Faserforsch. Textiltechn., **6**, 105 (1955).
113. W. Griehl. Faserforsch. Textiltechn., **6**, 260 (1955); W. Griehl, H. Sieber. Там же, **6**, 329 (1955); W. Griehl. Там же, **7**, 207 (1956).
114. G. Vallet. Ricerca Scient., **25**, Suppl., 500 (1955).
115. А. А. Берлин, Л. В. Ступень, Б. И. Федосеев, Д. М. Яновский. ДАН СССР, **121**, 644 (1958); Труды по химии и химической технологии, вып. 3. Горький, 1959, стр. 148.
116. С. А. Павлова, С. Р. Рафиков, Б. Л. Цетлин. ДАН СССР, **123**, 127 (1958).
117. H. Mark, R. Raff. High Polymeric Reactions. New York, 1941.
118. Цянь Жэнь-юань. Определение молекулярных весов полимеров. ИЛ, 1962, стр. 199.
119. G. Beall. J. Polymer Science, **4**, 483 (1949); D. Cleverdon, D. Laker, P. G. Smith. Trans. Farad. Soc., **47**, 908 (1951).
120. G. M. Guzman. J. Polymer Science, **19**, 519 (1956).
121. G. Ciampa, H. Schmidt. Chim. e Ind., **37**, 170 (1955).
122. E. Hultin. J. Polymer Science, **23**, 103 (1957); C. Mussa. Там же, **26**, 67 (1957).
123. П. П. Кобеко. Аморфные вещества. М.— Л., Изд-во АН СССР, 1952, стр. 406.
124. M. Daune, L. Freund. J. Polymer Science, **23**, 115 (1957).
125. A. Coferri, M. Doune. J. Polymer Science, **27**, 581 (1958).
126. M. A. Golub. J. Polymer Science, **10**, 591 (1953).
127. F. W. Peaker, I. C. Robb. Nature, **182**, 1591 (1958).
128. A. G. Nasini, G. Ostmoli и др. Ricerca Scient., **25**, Suppl., 432 (1955).
129. I. H. S. Green, H. T. Hookway. Chem. Ind., **27**, 862 (1958).
130. Th. E. Davis, R. L. Tobias. J. Polymer Science, **50**, 227 (1961).
131. С. Крозер, М. Вайнрыб, Л. Силина. Высокомолек. соед., **2**, 1876 (1960).
132. Л. М. Пырков, С. Е. Бреслер, С. Я. Френкель. ЖОХ, **29**, 2750 (1959); А. А. Коротков, Л. А. Шибаев, Л. М. Пырков, В. Г. Алдошин, С. Я. Френкель. Высокомолек. соед., **1**, 443 (1959); Л. М. Пырков. Передовой научно-технический опыт. Приборы для химических исследований, вып. 3, 3 (1960).
133. G. M. Guzmán. Progress in high Polymers, vol. 1. London, 1961, p. 113.
134. Амер. пат. 2457238; Chem. Abstrs., **43**, 3236 (1949).
135. R. S. Aries, A. P. Sachs. J. Polymer Science, **21**, 551 (1956).
136. L. Nicolas. Makromol. Chem., **24**, 173 (1957).
137. C. Mussa. J. Polymer Science, **28**, 587 (1958).
138. S. W. Hawkins, H. Smith. J. Polymer Science, 28, 341 (1958).
139. C. M. Fontana. J. Phys. Chem., **63**, 1167 (1959).
140. Б. В. Лосиков, Н. И. Каверина, А. А. Федянцева. Химия и технология топлива, **3**, 51 (1956).
141. I. Lander. Comt. rend., **225**, 629 (1947).
142. J. Hannus, G. Smets. Bull. Soc. Chim. Belg., **60**, 76 (1951).
143. H. P. Frank, J. W. Breitenbach. J. Polymer Science, **6**, 609 (1951).
144. R. F. Boyer. J. Polymer Science, **8**, 73, 197 (1952).
145. G. Natta, F. Danusso. Makromol. Chem., **20**, 37 (1956).
146. W. Hahn, W. Müller, R. W. Weber. Makromol. Chem., **21**, 131 (1956).
147. J. P. Bianchi, F. P. Price, M. H. Zimm. J. Polymer Science, **25**, 27 (1957)
148. J. H. S. Green, M. F. Vaughan. Chem. a. Ind., **1958**, 829.

149. H. M. Melville, B. D. Stead. J. Polymer Science, **16**, 505 (1956).
150. J. Hengstenberg. Z. Electrochem., **60**, 236 (1956).
151. H. W. McCormick. J. Polymer Science, **36**, 341 (1959).
152. H. J. Cantow. Makromol. Chem., **30**, 81 (1959).
153. P. Doty, H. Wagner, S. Singer. J. phys. Chem., **51**, 32 (1947).
154. Н. В. Михайлов, С. Ж. Зеликман. Коллоидн. ж., **18**, 717 (1956).
155. H. Batzer, A. Nisch. Makromol. Chem., **22**, 131 (1957).
156. H. Staudinger, M. Haberle. Makromol. Chem., **9**, 48 (1952).
157. A. Oth, V. Desreux. Bull. Soc. Chim. Belg., **63**, 261 (1954).
158. H. A. Dieu. J. Polymer Science, **12**, 417 (1954).
159. G. Langhammer. Naturwiss., **41**, 552 (1954).
160. L. Freund, M. Daune. J. Polymer Science, **29**, 161 (1958).
161. A. R. Schultz. J. Am. Chem. Soc., **76**, 3422 (1954).
162. H. G. Elias, F. Patat. Makromol. Chem., **25**, 13 (1957).
163. A. Nakajima, I. Sakurada. Chem. High Polymers, **11**, 110 (1954).
164. D. R. Morey, E. W. Raylor, G. P. Waugh. J. Colloid. Science, **6**, 470 (1951).
165. S. Claesson. Disc. Farad. Soc., **7**, 321 (1949).
166. P. Schulz, G. Rehner, A. Henglein, W. Kern. Makromol. Chem., **12**, 20 (1954).
167. P. Herrent. J. Polymer Science, **8**, 346 (1952).
168. H. Kobayaschi. J. Polymer Science, **26**, 230 (1957).
169. W. R. Krigbaum, A. M. Kotliar. J. Polymer Science, **32**, 323 (1958).
170. G. Langhammer. Makromol. Chem., **21**, 74 (1956).
171. G. B. Rathmann, F. A. Bovey. J. Polymer Science, **15**, 544 (1955).
172. A. Katchalsky, H. Eisenberg. J. Polymer Science, **6**, 145 (1951).
173. N. M. Wiederhorn, A. R. Brown. J. Polymer Science, **8**, 651 (1952).
174. P. O. Kinell. Acta chem. scand., **1**, 832 (1947).
175. A. V. Eriksson. Acta chem. scand., **3**, 1 (1947).
176. E. Trommsdorff, H. Kohle, P. Lagally. Makromol. Chem., **1**, 169 (1948).
177. F. W. Billmeyer, W. H. Stockmayer. J. Polymer Science, **5**, 121 (1950).
178. G. Meyerhoff. Makromol. Chem., **12**, 45 (1954).
179. S. N. Chinai, R. J. Samuels. J. Polymer Science, **19**, 463 (1956).
180. S. N. Chinai, R. A. Gvzzi. J. Polymer Science, **21**, 417 (1956).
181. E. H. Merz. J. Polymer Science, **3**, 790 (1948).
182. R. Kocher, C. Sadron. Makromol. Chem., **10**, 172 (1953).
183. E. Schildknecht, S. Gross, H. Davidson. Ind. Engng Chem., **40**, 2104 (1948).
184. E. Fitzgerald, R. M. Fuoss. Ind. Engng Chem., **42**, 1603 (1950).
185. K. Dialer, K. Vogler. Makromol. Chem., **6**, 191 (1951).
186. B. Jirgensons. J. Polymer Science, **8**, 519 (1952).
187. W. Scholtan. Makromol. Chem., **24**, 83, 104 (1957).
188. H. Campbell, P. Kane, I. G. Ottewill. J. Polymer Science, **12**, 611 (1954).
189. C. A. Marshall, R. A. Mock. J. Polymer Science, **17**, 591 (1955).
190. N. Hartler. Acta chem. scand., **11**, 1162 (1957).
191. J. D. Ferry, D. C. Udy, W. F. Chi, G. E. Heckler, D. B. Fordyce. J. Colloid Science, **6**, 429 (1951).
192. C. D. Thurmond, B. H. Zimm. J. Polymer Science, **8**, 477 (1952).
193. R. A. Mock, C. A. Marshal, V. D. Floria, J. W. Saunders. J. Polymer Science, **11**, 477 (1953).
194. J. A. Yanko. J. Polymer Science, **22**, 153 (1956).
195. H. Schulz, T. Steiner, H. Streitzig. Makromol. Chem., **23**, 141 (1957).
196. С. Н. Ушаков, С. П. Митценгендлер, Н. В. Красулина. Изв. АН СССР, ОХН, **1957**, 366.
197. W. H. Stokmayer, L. D. Moore, M. Fixman, B. N. Epstein. J. Polymer Science, **16**, 517 (1955).
198. A. C. Zettlemoyer, E. T. Pieski. Ind. Engng Chem., **45**, 165 (1953).
199. В. А. Каргин, Н. А. Платэ, А. С. Добрынина. Коллоидн. ж., **20**, 332 (1958).
200. R. J. Orr, H. L. Williams. J. Am. Chem. Soc., **79**, 3137 (1957).
201. G. Smets, M. Glaesen. J. Polymer Science, 8, 289 (1952).
202. В. В. Коршак, С. Р. Рафиков. Синтез и исследование высокомолекулярных соединений. Изд-во АН СССР, 1949.
203. G. Kockelbergh, G. Smets. J. Polymer Science, **33**, 227 (1958).
204. K. C. Eberly, B. L. Johnson. J. Polymer Science, **3**, 283 (1948).
205. V. Garten, W. Becker. Makromol. Chem., **3**, 78 (1949).
206. С. Е. Бреслер, И. Я. Поддубный, С. Я. Френкель. ЖТФ, **23**, 1521 (1953).
207. D. J. Pollock, L. J. Elyash, T. W. Dewitt. J. Polymer Science, **15**, 87, 336 (1955).
208. С. Е. Бреслер, С. Я. Френкель. ЖТФ, **23**, 1502 (1953).
209. W. E. Mochel, J. B. Nichols. Ind. Engng Chem., **43**, 154 (1951).
210. E. A. Hauser, D. S. le Beau. J. phys. Chem., **54**, 256 (1950).
211. G. Gavoret, M. Magat. J. chim. Phys., **44**, 90 (1947).
212. B. L. Jonson. Ind. Engng Chem., **40**, 351 (1948).

213. M. A. Golub. J. Polymer Science, **11**, 281 (1953).
214. J. L. Rosenberg, C. O. Beckmann. J. Colloid Science, **3**, 483 (1948).
215. G. F. Bloomfield. Rubb. Chem. Technol., **24**, 737 (1951).
216. S. Bywater, P. Jonhson Trans. Farad. Soc., **47**, 195 (1951).
217. H. L. Wagner, P. J. Flory. J. Am. Chem. Soc., **74**, 195 (1952).
218. R. C. Allirot. Acad. Science, Paris, **231**, 1065 (1950).
219. E. A. Hauser, D. S. le Beau. India-Rubber J., **110**, 601 (1946).
220. H. Batzer. Makromol. Chem., **5**, 66 (1950); F. Wiloth. Makromol. Chem., **8**, 111 (1952).
221. H. Batzer. Makromol. chem., **12**, 145 (1954).
222. J. Cepelák. Chemicky Průmysl, **6**, 106 (1956).
223. F. Lombard. Makromol. Chem., **8**, 201 (1952).
224. H. M. Koepp, H. Werner. Makromol. Chem., **32**, 79 (1959).
225. W. Griehl, H. Lückert. J. Polymer Science, **30**, 399 (1958).
226. F. Wiloth. Makromol. Chem., **14**, 156 (1954).
227. K. Hoshino, M. Watanabe. J. Am. Chem. Soc., **73**, 4816 (1951).
228. H. Batzer, A. Möschle. Makromol. Chem., **22**, 195 (1957).
229. H. Sihtola, E. Kaila, L. Laamanen. J. Polymer Science, **23**, 809 (1957).
230. Н. В. Шулятикова, Д. И. Мандельбаум. ЖПХ, **24**, 264, 291 (1951).
231. D. L. Swanson, J. W. Williams. J. appl. Phys., **26**, 810 (1955).
232. P. C. Scherer, R. B. Thompson. Rayon and synth. Text, **31**, 51 (1950).
233. H. Staudinger, T. Eichen. Makromol. Chem., **10**, 235 (1953).
234. F. Bischoff, V. Desreux. Bull. Soc. chim. Belg., **60**, 137 (1951).
235. J. W. Tamblyn, D. R. Morey, R. H. Wagner. Ind. Engng Chem., **37**, 573 (1945).
236. D. R. Morey, J. W. Tamblyn. J. phys. Chem., **51**, 721 (1947).
237. W. E. Davis. J. Am. Chem. Soc., **69**, 1453 (1947).
238. P. C. Scherer, B. P. Rouse. Rayon and synth. Text., **29**, 55, 85 (1948).
239. F. Zapf. Makromol. Chem., **3**, 164 (1949); **10**, 61 (1953).
240. C. Emery, W. E. Cohen. Austr. J. appl. Science, **2**, 473 (1951).
241. B. B. Thomas, W. J. Alexander. J. Polymer Science, **15**, 361 (1955).
242. G. V. Schulz, M. Marx. Makromol. Chem., **14**, 52 (1954).
243. W. G. Harland. J. Text. Inst., **46**, 483 (1955).
244. M. Marx-Figini. Makromol. Chem., **32**, 233 (1959).
245. M. C. Brooks, R. M. Badger. J. Am. Chem. Soc., **72**, 1705, 4384 (1950).
246. A. Oth. Bull. Soc. chim. Belg., **58**, 285 (1949).
247. P. C. Scherer, R. D. Mc Neer. Rayon synth. Text., **30**, 56 (1949).
248. R. F. Landel, J. D. Ferry. J. phys. Chem., **59**, 658 (1955).
249. A. E. Goodban, H. S. Owers. J. Polymer Science, **23**, 825 (1957).
250. H. Baum, G. A. Gilbert. J. Colloid Science, **11**, 428 (1956).
251. J. M. G. Cowie, C. T. Greenwood. J. Chem. Soc., **1957**, 4640.
252. W. Banks, C. T. Greenwood, J. Thomson. Makromol. Chem., **31**, 197 (1959).
253. E. Huseman. Makromol. Chem., **26**, 181, 199 (1958).
254. H. S. Owens, J. C. Miers, W. D. Maclay. J. Colloid Science, **3**, 277 (1948).
255. C. J. Stacy, J. F. Foster. J. Polymer Science, **25**, 39 (1957).
256. F. R. Senti и др. J. Polymer Science, **17**, 527 (1955).
257. M. Zief, G. Brunner, J. Metzendorff. Ind. Engng Chem., **48**, 119 (1956).
258. R. H. Mc Dowell. Chem. Ind., **1958**, 1401.
259. A. Haug. Acta chem. scand., **13**, 601 (1959).
260. J. Moacanin, H. Nelson, E. Back, V. F. Felicetta, J. L. McCarthy. J. Am. Chem. Soc., **81**, 2054 (1959).
261. J. C. Mitchell, A. E. Woodward, P. Doty. J. Am. Chem. Soc., **79**, 3955 (1957).
262. A. R. Battersby, L. C. Craig. J. Am. Chem. Soc., **73**, 1887 (1957).
263. J. B. Lesh, K. Schultz, J. D. Porsche. Ind. Engng Chem., **42**, 1376 (1950).
264. J. G. Kirkwood, R. A. Brown. J. Am. Chem. Soc., **74**, 1056 (1952).
265. M. Daune, H. Benoit, C. Sadron. J. Polymer Science, **16**, 483 (1955).
266. M. P. Tombs. Biochem. J., **67**, 517 (1957).
267. G. Stainsby. Disc. Farad. Soc., **18**, 288 (1954).
268. R. Signer, R. Glanzmann. Makromol. Chem., **5**, 257 (1951).
269. D. F. Bradley, A. Rich. J. Am. Chem. Soc., **78**, 5898 (1956).
270. K. V. Shooter, J. A. V. Butler. J. Polymer Science, **23**, 705 (1957).
271. W. Kern, H. Kämmerer, G. Dall'Asta, R. Rieck. Makromol. Chem., **6**, 206 (1951).
272. R. E. Vogel. Kunststoffe, **42**, 17 (1952).
273. R. E. Vogel. Kunststoffe, **44**, 335 (1954).
274. L. C. Case. J. phys. Chem., **62**, 895 (1958).
275. D. W. Bannister, C. S. G. Phillips, R. J. P. Williams. Analyt. Chem., **26**, 1451 (1954).
276. С. А. Павлова, С. Р. Рафиков. Высокомолек. соед., **1**, 387 (1959).
277. С. Р. Рафиков, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова. Высокомолек. соед., **2**, 1786 (1960).
278. К. А. Андрианов, А. А. Жданов. Э. З. Аснович. Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 1760.

Глава III

МЕТОД СВЕТОРАССЕЯНИЯ

1. ВВЕДЕНИЕ

Метод светорассеяния используется часто в практике исследования полимеров. Этот метод позволяет в результате относительно несложного и непродолжительного исследования получать данные, характеризующие величину молекулярного веса полимера. В ряде случаев удается охарактеризовать также размеры макромолекулярных клубков и коэффициент полидисперсности. Этот метод, что очень существенно, применим в широких диапазонах молекулярных весов; требования, предъявляемые к раствору, практически выполнимы. Методом светорассеяния можно измерять с допустимой погрешностью молекулярные веса с 20 000 и выше, в некоторых случаях, даже с 10 000.

Основные требования, предъявляемые к исследуемому раствору — это, во-первых, абсолютное отсутствие загрязнений типа коллоидных частиц и пыли и, во-вторых, наличие достаточной величины разности между показателем преломления растворителя и растворенного полимера. Величиной этой разности собственно и определяется нижний предел измеряемых молекулярных весов. Чем больше разность, тем более низкие молекулярные веса можно измерять. Верхний предел, вообще говоря, неограничен. Практически, если молекулярный вес достигает величины десятков миллионов, могут возникнуть трудности с очисткой раствора, так как молекулы с таким молекулярным весом уже соизмеримы по своей величине с частицами различных мелкодисперсных загрязнений и могут быть удалены из раствора вместе с последними.

В общих чертах измерение молекулярных весов методом светорассеяния основано на том, что часть света, проходящего через любую систему, рассеивается. Рассеяние обусловлено тем, что в результате теплового движения отдельные микроучастки раствора неоднородны; в растворах всегда существуют значительные флуктуации плотности и концентрации. Различие в плотностях обусловливает различие в показателях преломления этих участков. Следовательно, свет, проходящий через среду, преломляется на границах между участками с разной плотностью, т. е., отклоняясь от первоначального направления, рассеивается. Очевидно рассеяние тем больше, чем больше флуктуации. Если в среде находятся частицы разного сорта, например молекулы растворителя и молекулы полимера, то, кроме флуктуаций плотности среды — растворителя,— имеет место флуктуация концентрации полимера. Эти флуктуации тем интенсивней, чем меньше осмотическое давление внутри участков с большей концентрацией, т. е. чем выше молекулярный вес полимера. Таким образом, связь между рассеивающей способностью

раствора и молекулярным весом растворенного полимера осуществляется через осмотическое давление. Количественную теорию рассеяния света растворами полимеров дал Дебай. Ниже мы кратко изложим теорию Дебая.

а) Рассеяние света молекулами, малыми по сравнению с длиной волны

При прохождении пучка света через среду часть световой энергии рассеивается и интенсивность его экспоненциально падает:

$$\tau = \frac{\ln (I_0/I)}{l}, \tag{1}$$

где I — интенсивность прошедшего света; I_0 — интенсивность падающего света; l — длина пути светового луча; τ — коэффициент мутности, $см^{-1}$.

Простейший случай рассеяния света рассматривал Релей [1]. Для идеального газа низкой плотности им была получена формула, связывающая мутность τ с длиной волны λ, с числом молекул N и коэффициентом преломления n:

$$\tau = \frac{32\pi^3 (n-1)^2}{3\lambda^4 N}. \tag{2}$$

Строгая молекулярная теория рассеяния света жидкостью сложна. Рассматривая рассеяние как следствие термических флуктуаций плотности, Эйнштейн [2] получил уравнение рассеяния света жидкостью:

$$\tau = \frac{32\pi^3 kT\beta}{3\lambda^4}\left[n\left(\frac{\partial n}{\partial p}\right)\right]^2, \tag{3}$$

где k — газовая постоянная, отнесенная к одному грамму вещества; T — абсолютная температура; β — сжимаемость жидкости; p — гидростатическое давление, равное осмотическому давлению, производящему работу выравнивания флуктуаций плотности в жидкости.

Дебай [3] с этих же позиций рассматривал светорассеяние в растворе за счет флуктуаций концентраций растворенного вещества. При этом объем и его изменения он заменил концентрацией c и ее изменениями. Таким образом, средняя тепловая энергия растворенного вещества сравнивается с энергией, необходимой для выравнения флуктуации концентраций. Обозначим через n и n_0 показатели преломления раствора и растворителя, соответственно; тогда при низких концентрациях $\Delta n = n - n_0$ пропорционально концентрации и

$$\tau = \frac{32\pi^3}{3}\,\frac{n_0^2 (n-n_0)^2}{\lambda^4 N_A c \frac{\partial}{\partial c}\left(\frac{p}{RT}\right)}, \tag{4}$$

где N_A — число Авогадро.

Напомним формулу закона Вант-Гоффа для идеальных растворов, описывающую зависимость осмотического давления p от молекулярного веса M и концентрации c растворенного вещества:

$$p = \frac{RT}{M}c.$$

Однако свойства растворов полимеров при конечных концентрациях заметно отклоняются от свойств идеальных растворов. Это отклонение

учитывается введением дополнительных членов с возрастающими степенями концентрации:

$$p = A_1c + A_2c^2 + A_3c^3 + \ldots \text{ и т. д.},$$

где

$$A_1 = \frac{RT}{M}.$$

Для сильно разбавленных растворов, с какими обычно проводят измерения (порядка 0,5—1 *г*/100 *мл*), ограничиваются введением одного члена с вириальным коэффициентом A_2 [4]:

$$p/c = \frac{RT}{M} + A_2 c. \tag{5}$$

Значение второго вириального коэффициента A_2 определяется взаимодействием растворителя и полимера. Подстановка значения p из уравнения (5) в уравнение (4) приводит к известному уравнению мутности [4]:

$$\frac{Hc}{\tau} = \frac{1}{M} + 2\frac{A_2}{RT}c. \tag{6}$$

В этой формуле константа

$$H = \frac{32\pi^3 n_0^2 \left(\frac{\Delta n}{\Delta c}\right)^2}{3\lambda^4 N_A}$$

определяется для каждой системы полимер — растворитель; коэффициент A_2 соответствует второму вириальному коэффициенту в уравнении осмотического давления (5).

Мутность τ за счет флуктуаций концентраций растворенного вещества находится как разность между общей мутностью раствора и мутностью чистого растворителя. Мутность может быть представлена как отношение интегральной интенсивности рассеяния площадью поверхности сферы с радиусом r, окружающей источник рассеяния, к интенсивности первичного пучка света

$$\tau = \frac{\int_0^\pi I_\vartheta 2\pi r^2 \sin\vartheta \, d\vartheta}{I_0}, \tag{7}$$

где I_ϑ — интенсивность рассеяния единицей рассеивающего объема под углом ϑ к направлению падающего света.

Если рассеянный свет не поляризован и нет асимметрии рассеяния (см. ниже), то интенсивность рассеяния пропорциональна фактору Томсона $(1+\cos^2\vartheta)$.

Интенсивность рассеяния растворителем [5]:

$$I'_\vartheta = \frac{4\pi^2 I_0}{r^2 N_A \lambda^4} RT\beta \left(\rho\frac{\partial n}{\partial \rho}\right)^2 \frac{1+\cos^2\vartheta}{2}, \tag{8}$$

где β и ρ — сжимаемость и плотность жидкости соответственно.

Избыточная интенсивность рассеяния раствора за счет флуктуаций растворенного вещества:

$$I_\vartheta = \frac{4\pi^2 I_0}{r^2 N_A \lambda^4} n^2 \left(\frac{\partial n}{\partial c}\right)^2 \frac{c}{\frac{\partial}{\partial c}\left(\frac{p}{RT}\right)} \frac{1+\cos^2\vartheta}{2}. \tag{9}$$

Часто в измерениях пользуются значением относительной интенсивности рассеяния — числом Релея

$$R_\vartheta = \frac{\;}{r^2 I_0} \tag{10}$$

Относительная интенсивность избыточного рассеяния за счет растворенного вещества при низких концентрациях равна разности между общей относительной интенсивностью рассеяния раствора и относительной интенсивностью рассеяния чистого растворителя.

Подстановка уравнения (9) в (10) дает уравнение

$$R_\vartheta = \frac{4\pi^2}{N_A \lambda^4} \frac{n_0^2 \left(\frac{\partial n}{\partial c}\right)^2 c}{\frac{\partial}{\partial c}\left(\frac{p}{RT}\right)} \frac{1 + \cos^2\vartheta}{2}. \tag{11}$$

Практически для растворов частиц, малых по сравнению с длиной волны, достаточно найти величину относительной интенсивности избыточного рассеяния под углом 90°: $R_{90} = \frac{3}{16\pi}\tau$ и подставить ее в уравнение

$$\frac{Hc}{R_{90}} = \frac{1}{M} + 2\frac{A_2}{RT} c, \tag{12}$$

где

$$H = \frac{2\pi^2 n_0^2 \left(\frac{\partial n}{\partial c}\right)^2}{N_A \lambda^4}.$$

При низких концентрациях график функции $\frac{Hc}{R_{90}} = f(c)$ представляет собой прямую, пересечение которой с осью ординат дает величину, обратную молекулярному весу.

Для полидисперсного полимера величина молекулярного веса, определенная методом светорассеяния, соответствует его средневесовому значению. Это легко можно показать следующим образом [6]: если τ_i и c_i, соответственно, мутность и концентрация фракции с молекулярным весом M_i, то

$$\tau_i = Hc_i M_i.$$

Поскольку предполагается, что частицы рассеивают независимо друг от друга, то общая интенсивность рассеяния получается путем простого сложения рассеяния отдельными частицами, т. е. рассеяние света есть свойство аддитивное, поэтому можно написать, что

$$\tau = \sum_1^\infty \tau_i = H \sum_1^\infty c_i M_i = HcM_w,$$

где $M_w = \frac{\sum_1^\infty c_i M_i}{c}$ — по определению, средневесовое значение молекулярного веса.

б) Рассеяние света молекулами, соизмеримыми с длиной волны

Если размеры рассеивающей частицы соизмеримы с длиной волны, то электромагнитные колебания, которые возбуждаются на удаленных друг от друга участках частицы падающим светом, оказываются не в фазе [3]. Разница фаз этих элементарных волн будет тем больше, чем больше размеры частиц и чем больше угол рассеяния ϑ (угол между направлением первичного светового пучка и направлением наблюдения) (рис. 42). В направлении светового пучка разность фаз равна нулю, в

обратном направлении разность фаз наибольшая, поэтому с увеличением размеров частиц рассеяние света под углом 180° оказывается наименее интенсивным. Угловое распределение рассеяния света (индикатрисса светорассеяния) с успехом используется для характеристики размеров частиц [3] (см. ниже). Из-за внутренней интерференции интенсивность светорассеяния перестает подчиняться закону Релея (пропорциональности $\frac{1}{\lambda^4}$). Она уменьшается для всех углов, кроме $\vartheta=0$. Это уменьшение учитывается введением в уравнение (12) фактора внутренней интерференции $\Phi(\vartheta, \overline{h}^2/\lambda^2)$:

$$\frac{Hc}{R_\vartheta(1+\cos^2\vartheta)} = \frac{1}{M\Phi\left(\vartheta, \frac{\overline{h}^2}{\lambda^2}\right)} + 2A_2c \tag{13}$$

где $\overline{h}^2$ — среднеквадратичное расстояние между концами цепи.

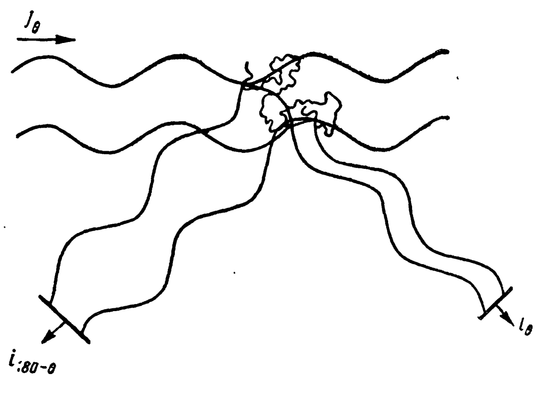


Рис. 42. Схема рассеяния света частицами, соизмеримыми с длиной волны

Точная оценка фактора внутренней интерференции сложна, если показатели преломления среды и растворенного полимера отличаются друг от друга. Пренебрегая нарушением первичного светового потока из-за разницы показателей преломления среды и растворенного вещества, Дебай дал простое решение для фактора внутренней интерференции в тех случаях, когда рассеивающая частица представляет собой сферу, палочку или клубок с гауссовым распределением звеньев цепи [3]:

Для сфер:

$$\Phi(\vartheta) = \left[\frac{3}{x^3}(\sin x - x\cos x)\right]^2, \tag{14а}$$

где

$$x = \frac{\pi}{\lambda}\, 2\sin\frac{\vartheta}{2} L.$$

Для палочек:

$$\Phi(\vartheta) = \frac{1}{x}\int_0^{2x} \frac{\sin\vartheta}{\vartheta}\, d\vartheta - \left(\frac{\sin x}{x}\right)^2, \tag{14б}$$

где

$$x = \left(2\pi\frac{L}{\lambda}\right)\sin\frac{\vartheta}{2}.$$

Для клубков:

$$\Phi(\vartheta) = \frac{2}{y}(e^{-y} - 1 + y), \tag{14в}$$

где

$$y = \frac{8\pi^2\overline{h}^2}{3\lambda^2}\sin^2\frac{\vartheta}{2},$$

где L — соответственно радиус сферы, или длина палочки; $\overline{h^2}$ — среднеквадратичное расстояние между концами цепи.

Поскольку молекулы полимера в растворе принимают форму произвольно спутанных клубков [7], чаще пользуются последней формулой. Если наблюдаемая частица имеет другую форму, метод дальнейшего расчета остается тот же, хотя форма уравнения будет иной.

Таким образом, для нахождения молекулярного веса полимера, размеры молекул которого соизмеримы с длиной волны, необходимо найти фактор внутренней интерференции $\Phi(\vartheta, \overline{h^2}/\lambda^2)$. В то же время, поскольку асимметрия рассеяния связана с линейными размерами частиц, зная величину $\Phi(\vartheta, \overline{h^2}/\lambda^2)$, можно рассчитать размеры молекулярного клубка (если форма его предполагается).

Первый способ расчета

Измеряют интенсивность рассеяния под двумя углами, дополнительными друг другу. Их отношение Доти и Штейнер [8] назвали коэффициентом асимметрии, или просто асимметрией:

$$\frac{I_{\vartheta_1}}{I_{\vartheta_2}} = \frac{\Phi(\vartheta_1, \overline{h^2}/\lambda^2)}{\Phi(\vartheta_2, \overline{h^2}/\lambda^2)} = z. \tag{15}$$

При конечных концентрациях интенсивность рассеяния обычно уменьшается не только за счет внутренней, но и еще за счет внешней интерференции. Последнее учитывается вторым вириальным коэффициентом A_2. Доти показал, что характеристическое значение $[z]$ с хорошим приближением можно получить экстраполяцией величины $1/z—1$ на бесконечное разбавление. Из найденного таким образом $[z]$ $\Phi(\vartheta, h^2/\lambda^2)$ рассчитывается по формулам (14) и (15). Для облегчения расчета Доти [8] дал таблицы и графики рассчитанных значений $1/\Phi(\vartheta, \overline{h^2}/\lambda^2)$ и $\sqrt{\overline{h^2}}$ в зависимости от z (табл. 13—15; рис. 43 и 44.)

С уменьшением угла рассеяния внутренняя интерференция уменьшается и при $\vartheta = 0$ исчезает, соответственно $\Phi(180)$ становится равным единице. На этом основан способ экстраполяции по Зимму.

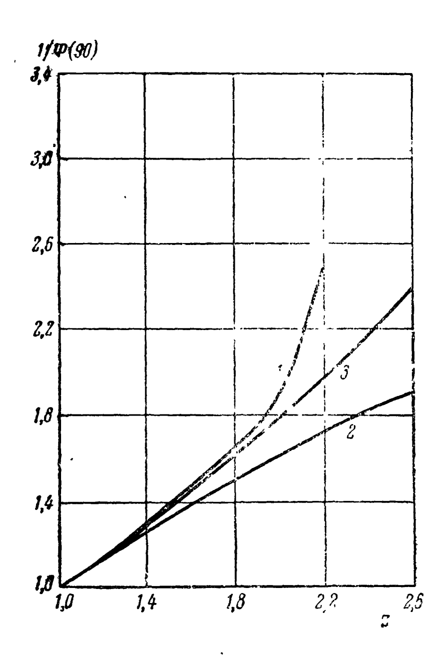


Рис. 43. График зависимости внутренней интерференции (поправочного фактора) от асимметрии рассеяния света для

1 — палочек; *2* — сфер; *3* — клубков [8]

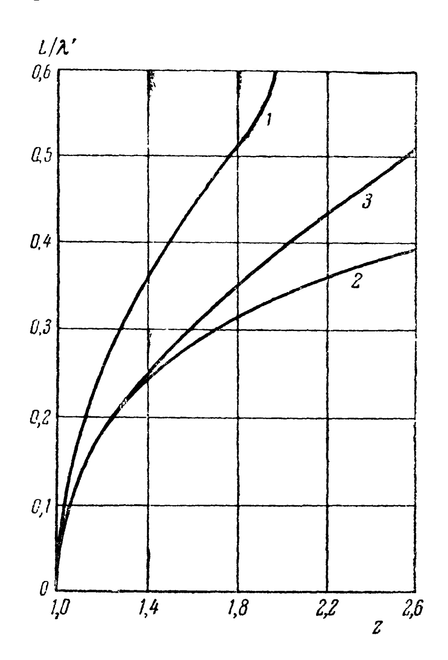


Рис. 44. График зависимости размеров макромолекул от асимметрии рассеяния света для

1 — палочек; *2* — сфер; *3* — клубков [8]

Таблица 13

Фактор внутренней интерференции $\Phi(\vartheta, \frac{L^2}{\lambda^2})$

x	Сфера	Палочка	x	Сфера	Палочка
0,1	0,998	0,999	2,6	0,219	0,543
0,2	0,998	0,996	2,7	0,191	0,524
0,3	0,978	0,990	2,8	0,165	0,506
0,4	0,968	0,983	2,9	0,141	0,489
0,5	0,949	0,973	3,0	0,120	0,473
0,6	0,929	0,961	3,1	0,0999	0,547
0,7	0,906	0,948	3,2	0,0824	0,443
0,8	0,818	0,933	3,3	0,0671	0,430
0,9	0,848	0,916	3,4	0,0534	0,417
1,0	0,817	0,897	3,5	0,0420	0,406
1,1	0,781	0,878	3,6	0,0320	0,395
1,2	0,745	0,857	3,7	0,0237	0,384
1,3	0,707	0,835	3,8	0,0172	0,375
1,4	0,667	0,813	3,9	0,0117	0,366
1,5	0,627	0,790	4,0	0,00757	0,358
1,6	0,587	0,767	4,1	0,00453	0,350
1,7	0,546	0,745	4,2	0,00231	0,343
1,8	0,506	0,720	4,3	0,000930	0,336
1,9	0,465	0,696	4,4	0,000199	0,329
2,0	0,426	0,673	4,5	0,0000196	0,323
2,1	0,388	0,650	4,6	0,000216	0,317
2,2	0,350	0,627	4,7	0,000740	0,311
2,3	0,316	0,605	4,8	0,00147	0,306
2,4	0,282	0,584	4,9	0,00233	0,300
2,5	0,249	0,563	5,0	0,00336	0,295

Таблица 14

Фактор внутренней интерференции для клубков

y	$\Phi(\vartheta)$	y	$\Phi(\vartheta)$	y	$\Phi(\vartheta)$
0,1	0,996	1,8	0,434	3,5	0,150
0,2	0,987	1,9	0,404	3,6	0,142
0,3	0,971	2,0	0,377	3,7	0,135
0,4	0,949	2,1	0,352	3,8	0,129
0,5	0,922	2,2	0,328	3,9	0,123
0,6	0,891	2,3	0,307	4,0	0,117
0,7	0,855	2,4	0,287	4,1	0,112
0,8	0,817	2,5	0,269	4,2	0,107
0,9	0,776	2,6	0,252	4,3	0,1025
1,0	0,736	2,7	0,237	4,4	0,098
1,1	0,694	2,8	0,223	4,5	0,094
1,2	0,652	2,9	0,209	4,6	0,090
1,3	0,613	3,0	0,198	4,7	0,086
1,4	0,573	3,1	0,187	4,8	0,083
1,5	0,536	3,2	0,176	4,9	0,080
1,6	0,499	3,3	0,167	5,0	0,077
1,7	0,466	3,4	0,158		

Таблица 15

Асимметрия (для углов 45 и 135°) и фактор внутренней интерференции в зависимости от $\frac{L}{\lambda}$

$\frac{L}{\lambda}$	Палочка		Клубок		Сфера	
	z	$\frac{1}{\Phi(90)}$	z	$\frac{1}{\Phi(90)}$	z	$\frac{1}{\Phi(90)}$
0,05	1,006	1,006	1,014	1,012	1,011	1,010
0,10	1,032	1,023	1,065	1,045	1,061	1,041
0,15	1,070	1,050	1,135	1,103	1,136	1,090
0,20	1,127	1,089	1,257	1,183	1,255	1,171
0,25	1,200	1,144	1,410	1,290	1,441	1,280
0,30	1,279	1,207	1,585	1,432	1,695	1,439
0,35	1,372	1,288	1,790	1,612	2,080	1,622
0,40	1,495	1,377	2,020	1,809	2,657	1,930
0,45	1,620	1,486	2,283	2,049	3,692	2,341
0,50	1,753	1,608	2,534	2,320	5,810	2,78
0,55	1,895	1,744	2,796	2,660		
0,60	1,971	1,860	3,060	2,982		
0,65	2,058	2,010	3,303	3,413		
0,70	2,106	2,193	3,521	3,814		
0,75	2,160	2,361	3,745	4,348		
0,80	2,200	2,500	3,915	4,776		

Второй способ расчета (экстраполяция по Зимму)

Зимм [9] предложил экстраполировать результаты измерений интенсивности одновременно на бесконечное разбавление и на угол рассеяния равный нулю. Он показал, что при низких концентрациях функция $\frac{Hc}{R_\vartheta}$ от $\sin^2\frac{\vartheta}{2}$ и c является линейной. Практически, значения $\frac{Hc}{R_\vartheta}$ наносят на график по отношению к $\left(\sin^2\frac{\vartheta}{2}+k'c\right)$, где k' — соответствующим образом выбранная для удобства константа, например $k' = 100$; 2; 0,5 и т. д. (рис. 45).

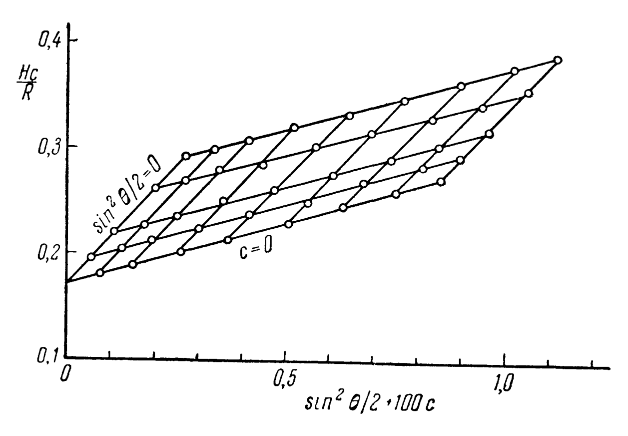


Рис. 45. Диаграмма Зимма для раствора фракции полистирола в бутаноне [9]

Анализируя функцию $\Phi(\vartheta, \overline{h^2}/\lambda^2)$, Зимм показал, что такая экстраполяция дает возможность получить сведения не только о молекулярном весе исследуемого полимера, но и о линейных размерах макромолекулярного клубка (сферы или палочки) и о полидисперсности. Так, если функцию

$$\Phi(\vartheta, \overline{h^2}/\lambda^2) = \frac{2}{y^2}(e^{-y} - 1 + y),$$

где

$$y = \frac{8\pi^2}{3}\frac{\overline{h^2}}{\lambda^2}\sin^2\frac{\vartheta}{2},$$

разложить в ряд по степеням y, получим

$$\Phi^{-1}(\vartheta, \overline{h^2}/\lambda^2) = 1 + \frac{8\pi^2}{3\lambda^2}\frac{1}{3}\overline{h^2}\sin^2\frac{\vartheta}{2} + \frac{1}{36}\left(\frac{8\pi^2}{3\lambda^2}\right)^2(\overline{h^2})^2\sin^4\frac{\vartheta}{2} + \ldots \quad (16)$$

Тогда

$$\left(\frac{Hc}{R_\vartheta}\right)_{c=0} = \frac{1}{M}\left(1 + \frac{1}{3}\left(\frac{8\pi^2}{3\lambda^2}\right)\overline{h^2}\sin^2\frac{\vartheta}{2} + \frac{1}{36}\left(\frac{8\pi^2}{3\lambda^2}\right)^2(\overline{h^2})^2\sin^4\frac{\vartheta}{2} + \ldots\right) \quad (17)$$

Пересечение кривой $\left(\frac{Hc}{R_\vartheta}\right)_{c=0} = f\left(\sin^2\frac{\vartheta}{2}\right)$ с осью ординат даст величину, обратную молекулярному весу полимера, а из начального наклона можно рассчитать среднее квадратичное расстояние между концами цепи $\overline{h^2}$.

При малых углах рассеяния, когда y меньше единицы, функция $\Phi^{-1}(\vartheta, \overline{h^2}/\lambda^2)$ практически линейно зависит от y. Однако при больших углах и для больших молекулярных весов, когда y больше единицы, экстраполяционная кривая начинает загибаться вверх. График $\Phi^{-1}(\vartheta, \overline{h^2}/\lambda^2) = f(y)$ имеет начальный наклон $\frac{1}{3}$; пересечение с осью ординат равно 1. При $y \to \infty$ $\lim \Phi^{-1}(\vartheta, \overline{h^2}/\lambda^2) = \frac{y+1}{2}$, т. е. наклон возрастает до $\frac{1}{2}$, а пересечение становится равным $\frac{1}{2}$. Это затрудняет нахождение начального наклона кривой. Поэтому особенно важно делать измерения при ϑ, близких нулю.

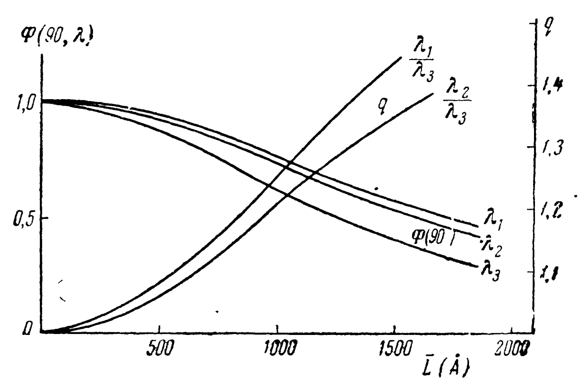


Рис. 46. График зависимости фактора внутренней интерференции Φ и величины q от размеров макромолекулярного клубка для раствора полистирола в бензоле [10]

Размеры макромолекулярного клубка, как показал Хенгстенберг [10], могут быть определены из зависимости интенсивности рассеяния от длины волны падающего света. Для угла рассеяния 90° $y = \frac{4\pi^2 n^2}{3\lambda^2}\overline{h^2}$. На рис. 46 приведен график функции $\Phi(90, \lambda^2) = f(\overline{h^2})$ для $\lambda_1 = 5791$ Å, $\lambda_2 = 5461$ Å и $\lambda_3 = 4358$ Å и график $q = \frac{\Phi(90, \lambda_1)}{\Phi(90, \lambda_2)} = f(\overline{h^2})$ для $\frac{\lambda_1}{\lambda_3}$ и $\frac{\lambda_2}{\lambda_3}$. Пользуясь этими графиками и отношением интенсивностей рассеяния под углом 90° для разных длин волн λ_1 и λ_2, можно рассчитать линейные размеры макромолекулярных клубков $\overline{h^2}$.

Получение данных о величине молекулярного веса по Зимму требует весьма трудоемких расчетов. Поскольку часть расчетов однотипна, можно использовать номограмму. Ниже приводится пример расчета по номограмме, предложенной Мунком [11].

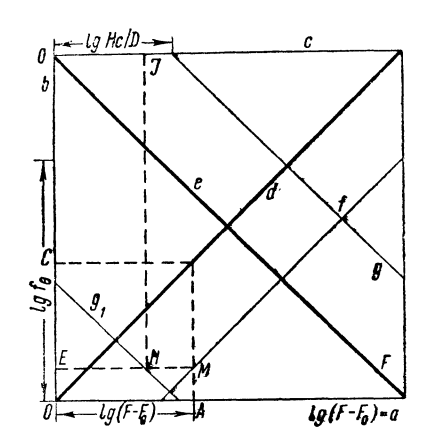


Рис. 47. Номограмма Мунка для расчета $\frac{Hc}{R_{90}}$ [11]

На рис. 47 приведена номограмма для расчета величины $\frac{Hc}{R_\vartheta}$ по формуле

$$\frac{Hc}{R_\vartheta} = \frac{Hc}{(F - F_0) f_\vartheta D}.$$

Здесь $f_\vartheta = \frac{\sin\vartheta}{1 + \cos^2\vartheta}$ — фактор, учитывающий изменение рассеивающего объема в зависимости от угла зрения, а также множитель Релея; $D = \frac{\tau_{\text{эталона}}}{F_{\text{эталона}}}$ — фактор, приводящий показания прибора к шкале абсолютной мутности ($\tau_{\text{эталона}}$ — абсолютная мутность эталона; $F_{\text{эталона}}$ — показатель прибора, когда на месте рабочей кюветы стоит эталон); F и F_0 — показатели прибора для рабочего раствора и растворителя соответственно.

На рис. 47 a — логарифмическая шкала, на которой нанесены значения $F - F_0$; b — логарифмическая шкала значений f_ϑ.

Если провести прямую f, параллельную диагонали d так, что на шкале a она отсечет отрезок, равный отрезку $\lg f_\vartheta$ на шкале b, а точке A будет соответствовать измеренное значение $\lg(F - F_0)$, то отрезок $MA = OE = \lg f_\vartheta (F - F_0)$, так как отрезок $OC = \lg(F - F_0)$ и сложение $\lg f_\vartheta$ и $\lg(F - F_0)$ дает $\lg f_\vartheta (F - F_0)$.

Прямые g и g_1, параллельные диагонали e, пересекают шкалы c и a в точках $\lg\frac{Hc}{D}$. Если пройдем от точки E к прямой g_1, а затем на шкалу c по EHJ, то отрезок $O'J$ будет соответствовать искомой величине

$$\lg\frac{Hc}{Df_\vartheta (F - F_0)}.$$

Таким образом, зная из опыта $\frac{Hc}{D}$, f_ϑ и $(F - F_0)$, можно легко и быстро по номограмме найти

$$\frac{Hc}{Df_\vartheta (F - F_0)}.$$

в) Методы характеристики полидисперсности по данным светорассеяния

Анализ функции $\Phi(\vartheta, \overline{h^2}/\lambda^2)$ может дать некоторые сведения относительно полидисперсности полимера [9, 12]. А именно, из экстраполяционной кривой $\Phi^{-1}(\vartheta, \overline{h^2}/\lambda^2) = f(\sin^2 \vartheta/2)$ можно рассчитать величины M_n, M_w и M_z и, следовательно, коэффициент полидисперсности M_w/M_n, характеризующий ширину молекулярновесового распределения.

Если вещество полидисперсно, то вместо одной степени полимеризации P существует некоторое распределение степеней полимеризации, $\varphi(P)$, такое, что $\varphi(P)\,dP$ — весовая фракция вещества со степенью полимеризации P в пределах dP.

Зимм [9] показал, что для полидисперсной системы при бесконечном разбавлении

$$\frac{c}{R_\vartheta} = \frac{1}{k' \int\limits_0^\infty P\varphi(P)\,\Phi(\vartheta)\,dP}, \tag{18}$$

где $k' = \frac{HM}{P}$ — константа, не зависящая от P.

Тогда, если функцию $\Phi(\vartheta, \overline{h^2}) = \frac{2}{P^2 v^2}(Pv - 1 + e^{-Pv})$ $\left[\text{где } v = \left(\frac{4\pi}{\lambda}\right)^2 \times \frac{b^2}{6}\sin^2\frac{\vartheta}{2} = \frac{y}{\overline{h^2}} b^2,\ b^2 = \frac{\overline{h^2}}{P}\right]$ разложить в ряд по степеням v, подставить в уравнение $\frac{c}{R_\vartheta} = f\left[\frac{1}{M\Phi(\vartheta)}\right]$ и проинтегрировать, то первые члены разложения будут:

$$\frac{c}{R_\vartheta} = \frac{1}{k' P_w}\left[1 + P_z \frac{v}{3} + \ldots\right]. \tag{19}$$

Отсюда следует, что начальный наклон функции дает z-среднее квадратичное расстояние между концами цепи, а пересечение с осью ординат — средневесовой молекулярный вес. С другой стороны, при больших значениях v, т. е. при больших углах рассеяния, $\Phi^{-1}(\vartheta, \overline{h^2})$ приближается к своему асимптотическому значению $\frac{Pv + 1}{2}$ (см. стр. 89), тогда для полидисперсного вещества

$$\frac{c}{R_\vartheta} = \frac{1}{k' P_w}\left(\frac{P_w}{2P_n} + \frac{P_w v}{2}\right). \tag{20}$$

Из этого выражения следует, что наклон асимптоты дает размеры, соответствующие средневесовому молекулярному весу, а пересечение асимптоты с осью ординат — величину, обратную удвоенному численному молекулярному весу (рис. 48, *а*). Таким образом, отношение начального наклона касательной s_0 к наклону асимптоты s_∞ имеет следующее значение $\frac{s_0}{s_\infty} = \frac{2}{3}\frac{P_z}{P_w}$, которое так же, как отношение $\frac{P_w}{P_n}$, характеризует ширину молекулярновесового распределения. Следует, однако, заметить, что часто функция $\Phi(\vartheta, \overline{h^2})$ приближается к своему асимптотическому значению при сравнительно небольших значениях углов ϑ, тогда наклон кривой почти равен своему асимптотическому значению, а пересечение сильно отличается от истинного пересечения асимптоты (рис. 48, *б*) [12]. Во избежание этой ошибки надо иметь возможность измерять рассеяние света при углах рассеяния, близких к 180 и 0°.

При расчете величины $\frac{1}{\Phi\left(\vartheta, \overline{h^2}/\lambda^2\right)}$ и средних размеров макромолекулярного гауссова клубка полидисперсных полимеров Зимм [9] учитывал влияние полидисперсности на зависимость фактора внутренней интерференции от угла рассеяния [см. уравнение (14в)].

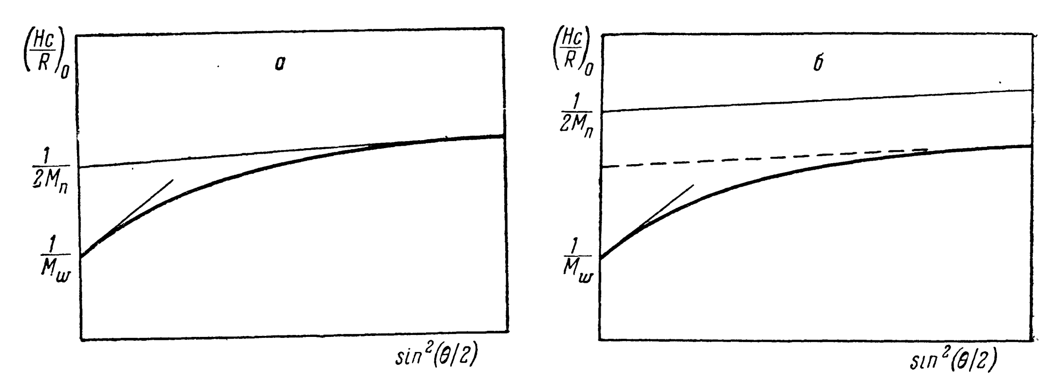


Рис. 48. Асимптоты по диаграмме Зимма [12]

В основу расчета Зимм взял функцию распределения по молекулярным весам [14, 15] следующего вида:

$$f(M) = \gamma^{(\gamma+1)} M^{\gamma} e^{-\gamma \frac{M}{M_n}} \Big/ M_n^{(\gamma+1)}\, \Gamma(\gamma + 1), \tag{21}$$

где M_n — среднечисловой молекулярный вес; γ — параметр ширины распределения, который может иметь значения от нуля до бесконечности:

$$\frac{1}{\gamma} = \frac{M_w}{M_n} - 1 = \frac{M_z - M_w}{2M_w - M_z}. \tag{22}$$

Эта функция распределения, строго говоря, справедлива не для всех полимеров, но она достаточно хорошо описывает все распределения с одним максимумом. Поэтому в данном случае все расчеты можно с хорошим приближением применять для любых полимеров, у которых функция распределения по молекулярным весам имеет один максимум [13]. Тогда формула для расчета $\Phi(\vartheta, \overline{h^2})$ может быть написана в виде

$$\Phi(\vartheta, \overline{h^2}) = \frac{\{2(1+\gamma)^{1+\gamma} - 2[1+\gamma-\gamma\langle\mu\rangle]\cdot[1+\gamma+\langle\mu\rangle^{\gamma}]\}}{\langle\mu\rangle^2 \gamma\, [1+\gamma+\langle\mu\rangle]^{\gamma}}, \tag{23}$$

где $\mu = \left(\frac{2}{3}\right)\left[\left(\frac{2\pi\sqrt{\overline{h^2}}}{\lambda}\right)\sin^2\frac{\vartheta}{2}\right]^2$; $\langle\mu\rangle$ — средневесовое значение μ.

Рассчитанные значения $\Phi(90)$ из данных по асимметрии рассеяния под углами 45 и 135° для монодисперсного полимера ($\gamma = \infty$) и для полидисперсных — с разной шириной распределения — приведены в табл. 17 [13] (см. стр. 117).

В первой графе таблицы приведены экспериментальные значения асимметрии рассеяния $\frac{\Phi(45)}{\Phi(135)}$, во второй — рассчитанные значения: $\frac{1000}{\Phi(90)}$, в остальных — поправки на полидисперсность при разных γ.

Значение γ рассчитывается по формуле (22), либо по другой соответствующей формуле [14].

В табл. 18 [13] (см. стр. 119) приведены значения $\frac{1000}{\lambda}(\overline{h_w^2})^{-\frac{1}{2}}$ в зависимости от коэффициента асимметрии для монодисперсных и полидисперсных полимеров. Отсюда легко найти значения средневесового расстояния между концами макромолекулярной цепи $(\overline{h_w^2})^{1/2}$. Все это справедливо для гауссовых клубков. Отклонения от гауссовой модели становятся заметными только при значениях коэффициента асимметрии светорассеяния меньше двух.

Аналогичные таблицы, только без учета полидисперсности, можно найти в работах [8, 12, 16].

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И ПРИБОРЫ

а) Приготовление растворов

Точность определения молекулярного веса и линейных размеров макромолекул методом светорассеяния зависит прежде всего от оптической чистоты раствора. Особенно сильно сказывается наличие пыли в растворе на результатах измерения угловой асимметрии светорассеяния. Поэтому, например, наилучшим контролем оптической чистоты растворителя является измерение его угловой асимметрии. Получить оптически чистый раствор довольно трудно. Крупные частицы пыли, которые видны в увеличительное стекло, удаляются из раствора фильтрованием или центрифугированием. Основная трудность заключается в очистке раствора от мелкодисперсных частиц, «сверкающих» при рассматривании раствора под малыми углами рассеяния. Присутствие этих частиц в растворе может быть следствием загрязнения самого полимера (особенно это относится к продуктам эмульсионной полимеризации). Чаще, однако, такие частицы вносятся в раствор самим растворителем.

Хенгстенберг [10], например, пренебрегает такими трудно удаляемыми загрязнениями растворителя. Он считает, что при измерениях под углом 90° вносимое ими дополнительное рассеяние вычитается из общей мутности раствора вместе с мутностью растворителя. Такое решение вопроса не может считаться строгим и совершенно неприемлемо при изучении угловой асимметрии светорассеяния.

Очистить растворитель от пыли можно путем многократной перегонки его. Наилучшие результаты очистки растворителя получаются при перегонке его в системе, в которой обеспечена полная изоляция внутреннего объема от соприкосновения с воздухом. Приемник ополаскивается отогнанным растворителем, который возвращается в перегонную колбу поворачиванием всей системы. Эта операция повторяется несколько раз до тех пор, пока конденсирующая система и приемник не оказываются полностью очищенными от пыли. После этого растворитель собирается в приемнике. Лучше перегонку проводить в вакууме и без кипения [17].

Обеспыленный растворитель применяется для разбавления раствора при исследовании концентрационной зависимости рассеяния и для измерения собственной мутности.

Раствор очищается от пыли фильтрованием или центрифугированием. Оба метода имеют свои преимущества и недостатки. При очистке центрифугированием растворов высокомолекулярных полимеров (с мол. весом больше 1 000 000) есть опасность, что вместе с пылью будут

осаждаться и высокомолекулярные фракции. В той же степени опасность нарушения молекулярновесового распределения относится и к методу фильтрования. При фильтровании раствора молекулы полимера могут адсорбироваться на поверхности фильтра. Как показали Марк и Брода [18], в первую очередь адсорбируются более длинные молекулы. Фендлер и Стюарт [19] проверили это на примере полистирола. Они нашли, что с увеличением поверхности стеклянного фильтра (с уменьшением величины пор) адсорбция увеличивается, при этом понижается молекулярный вес полистирола. То же самое они наблюдали при адсорбции на стеклянной вате. Последнее свидетельствует о том, что причиной понижения концентрации при фильтровании является во всяком случае не только «застревание» наиболее крупных молекул в порах фильтра, хотя это тоже не исключено. Фендлер и Стюарт показали, что эффект понижения концентрации вследствие адсорбции полимера на фильтре меньше в плохих растворителях. При разработке методики очистки раствора это следует иметь в виду и проверять для каждой системы полимер — растворитель. Подбором соответствующего растворителя и промыванием фильтра чистым растворителем в фильтрат можно, очевидно, в значительной степени уменьшить этот эффект. Фильтровать раствор целесообразно непосредственно в измерительную кювету. Наилучшие результаты получаются при фильтровании через фильтры Шотта № 5 или коллодионные мембраны.

Для этой цели из раствора нитроцеллюлозы получают пленку [20], денитруют ее и хранят в 40%-ном растворе сульфата аммония. Перед употреблением пленку промывают 0,1 *N* соляной кислотой, раствором щелочи, абсолютным этанолом и уксусной кислотой. Величина пор мембраны регулируется изменением концентрации уксусной кислоты. Мембрану закрепляют в зажиме, и раствор продавливается под давлением 5—15 *мм*.

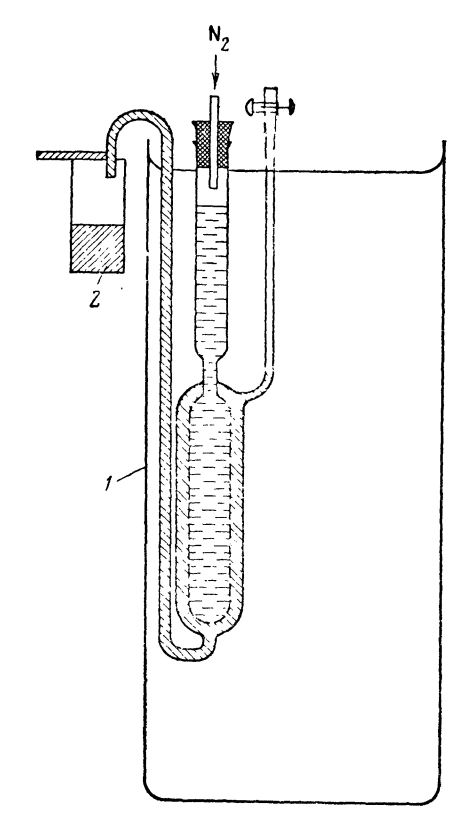
Более детально применение мембраны для оптической очистки жидкости описано Трапом и Хермансом [21]. По этой методике пленку получают из 0,25%-ного раствора коллодия в эфире на ртути внутри железного круга. Высушенную мембрану выдерживают в воде в течение нескольких дней. После фильтрации через эту мембрану вода не показывает асимметрии рассеяния в видимом свете. В ультрафиолете наблюдается заметная асимметрия, которая увеличивается по мере старения мембраны.

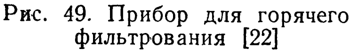
Если полимер при комнатной температуре выпадает из раствора, то раствор приходится фильтровать при повышенной температуре, для этого можно использовать установку (рис. 49), предложенную Чиангом [22].

Рекомендуется следующий порядок операций. Фильтр в форме свечи, со средней пористостью 1—2 μ, заключают в стеклянную рубашку. Все это помещают в масляный термостат *1*, как показано на рис. 49. Фильтр промывают хромпиком, горячей азотной кислотой, затем водой и ацетоном. Перед фильтрованием раствора через фильтр несколько раз пропускают растворитель до тех пор, пока мутность и асимметрия его не станут постоянными, затем пропускают раствор в атмосфере азота под небольшим давлением. Фильтрат собирается на дне рубашки; затем его переносят непосредственно в измерительную кювету *2*.

Чианг указывает на необходимость правильного выбора растворителя при фильтровании. Дело в том, что в некоторых растворителях набухшие нерастворимые кусочки геля полимера труднее отфильтровываются, возможно вследствие забивания пор фильтра. Так, например, высокомолекулярные образцы полиэтилена не фильтруются в хлорнафталине, а в декалине фильтруются легко.

Рекомендуется проверять до и после фильтрования не только концентрацию, но и вязкость раствора, чтобы быть уверенным, что при фильтровании высокомолекулярная часть полимера не осталась на фильтре. Возможно, что при небольших изменениях в весе будут большие изменения в вязкости за счет фракционирования на фильтре.




Рис. 49. Прибор для горячего фильтрования [22]

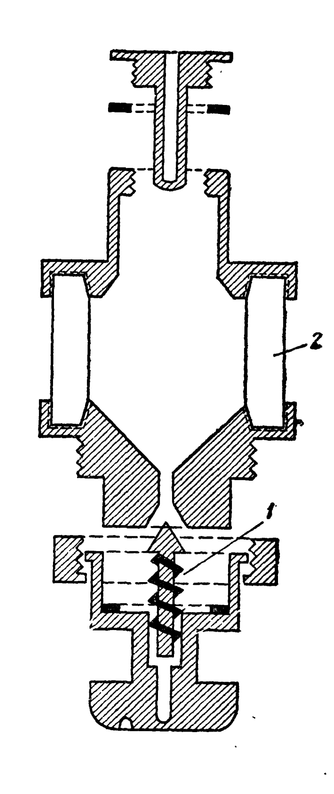


Рис. 50. Кювета Кантова — Шульца [23]

В ряде случаев центрифугирование оказывается эффективней. Продолжительность и ускорение центрифугирования подбираются таким образом, чтобы достигнуть максимальной очистки раствора от пыли и в то же время не допустить заметного изменения молекулярновесового распределения из-за седиментации высокомолекулярных фракций растворенного полимера.

Трап и Херманс [21] нашли, что для воды и спиртов необходимо ускорение $2 \cdot 10^4$ g в течение 2—4 час., для толуола, бутанона и бензола достаточно центрифугирование в течение одного часа при 10^4 g.

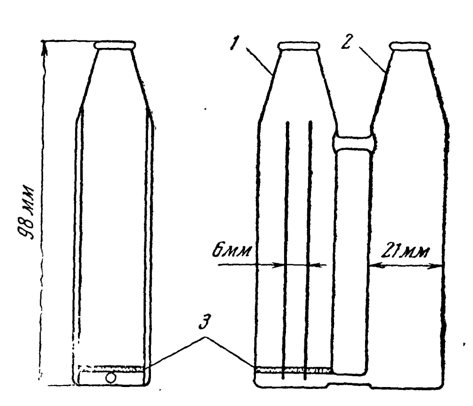


Рис. 51. Кювета Кронмана [24]

Для того чтобы осевшая на дно кюветы под действием центробежной силы пыль не поднималась при остановке центрифуги, Хенгстенберг [10] предложил на дно кюветы наливать тяжелую жидкость, не смешивающуюся с растворителем.

Другой способ предотвращения взмучивания при остановке центрифуги заключается в конструировании специальной кюветы, на дне которой есть объем, отделенный от основного пружинным клапаном [23] (рис. 50). В ходе центрифугирования клапан отжимается ко дну кюветы и оседающие частицы свободно проходят в нижний объем, при останов-

ке — клапан *1* закрывает отверстие между объемами и осевшие частицы остаются отделенными от основной части кюветы. Фугованный раствор переносят затем в измерительную кювету тщательно обеспыленной пипеткой (см. ниже).

Во избежание загрязнения раствора при переносе раствора в измерительную кювету, Шульц и др. [23] предложили использовать сочетание центрофужной кюветы с измерительной.

На рис. 50 показана кювета Кантова — Шульца [23]. Цилиндр из шлифованного стекла (*2*) склеен с металлической частью кюветы из нержавеющей стали устойчивым по отношению к органическим растворителям клеем.

Кронман и Тимашов [24] предложили оригинальную конструкцию кюветы (рис. 51), в которой фильтрование раствора производится непосредственно в самой кювете. Измерительная кювета *1* цилиндрической формы сообщается с такой же кюветой *2*, в которую наливают раствор. На некотором расстоянии от дна в измерительную кювету впаян стеклянный фильтр *3*. Раствор продавливается через фильтр в измерительную кювету под давлением столба жидкости в кювете *2*. Стенка измерительной кюветы имеет со стороны входящего луча плоскопараллельный участок шириной 6 *мм*.

Измерение концентрации после очистки раствора

После очистки раствора определяют его концентрацию, так как в ходе очистки раствора от пыли она может измениться. Для определения концентрации применяют следующие методы:

а) *Взвешивание сухого остатка после упаривания растворителя.* Для светорассеяния берут концентрации порядка 0,1—0,5 вес. %. Если на упаривание берут 10 *мл* раствора, то вес сухого остатка будет, самое меньшее, порядка 10 *мг*. Обычно точность взвешивания 0,1 *мг* При этом ошибка в измерении концентрации составляет величину порядка 1%.

б) *Измерение концентрации по разности показателей преломления* Величина $\frac{\Delta n}{\Delta c}$ бывает порядка 0,1—0,2 *см*³/*г*. Дифференциальным рефрактометром можно уловить разницу показателей преломления до шестого знака после запятой. Следовательно, концентрацию раствора, равную 0,1%, можно измерить с точностью до 1%.

Обеспыливание посуды

Часто раствор фильтруют только для первого измерения. Последующие концентрации получают разбавлением исходного раствора обеспыленным растворителем. Если растворитель не фильтруют (или не перегоняют) непосредственно в раствор, следует пользоваться для переноса растворителя тщательно очищенными от пыли пипетками. Измерительная кювета также должна быть тщательно обеспылена. Для этого хорошо вымытую, обезжиренную посуду несколько раз ополаскивают оптически чистым растворителем или пропаривают в приборе специальной конструкции.

Турмонд [25] предложил следующее устройство для обеспыливания пипеток и колб (рис. 52, *а*): пары растворителя, кипящего в колбе *1*, конденсируются в пальцеобразном холодильнике *2*, конденсат попадает в трубку, а из трубки — на стенки промываемой колбы (или пипетки) под давлением несконденсировавшегося пара.

Пипетку (рис. 52, *б*) изготовляют из трубки, к верхнему концу которой припаивают маленькую ловушку Кьельдаля (*3*), защищающую внутренний объем пипетки от пыли. Пипетку помещают в прибор при помощи проволочной или стеклянной палочки. Скорость нагревания следует подбирать так, чтобы растворитель непрерывно прогонялся через пипетку. Для того чтобы регулировать подачу пара, U-образная трубка имеет сифон. Литровая колба, в которой кипит растворитель, снабжена устройством для очистки растворителя от твердых частиц (рис. 52, *в*). Насос Коттрелля подает растворитель в трубку с фильтром на дне, откуда профильтрованный растворитель поступает обратно в колбу.

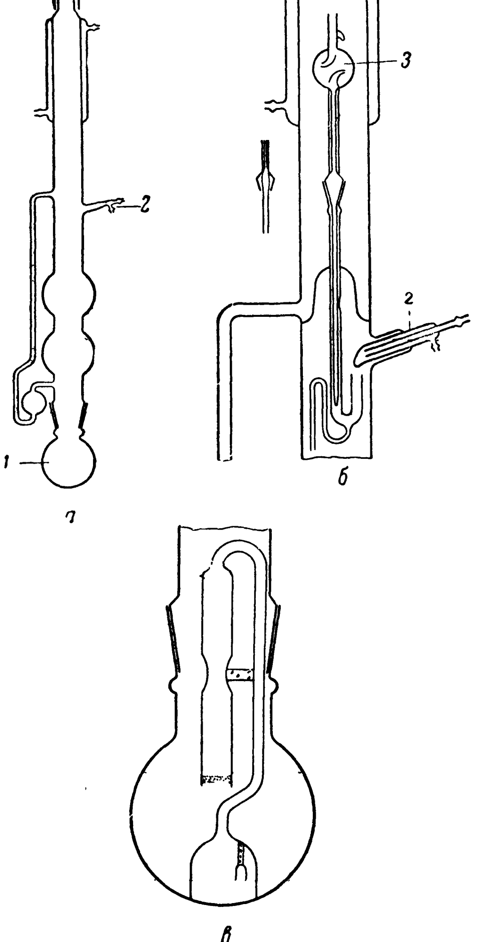


Рис. 52. Прибор для мытья и обеспыливания колб и пипеток [25]

Проверка оптической чистоты раствора производится следующими способами:

1) рассматриванием раствора через лупу под малыми углами к падающему свету;

2) по асимметрии рассеянного света для раствора частиц, малых по сравнению с длиной волны, и для чистых растворителей;

3) по возникновению заметной деполяризации рассеянного света, которая может быть вызвана, как правило, присутствием в растворе анизотропных, крупных по сравнению с молекулами полимера, частиц загрязнений.

б) Нефелометры

Приборы, применяемые для измерения интенсивности рассеяния света растворами, можно разделить по принципу устройства измерительного приспособления (или «приемника») на две группы: визуальные и фотоэлектрические. Визуальные нефелометры более просты по конструкции, но имеют предел чувствительности, связанный с ограниченной чувствительностью глаза.

Есть приборы для измерения интенсивности света, рассеянного под углом 90° к падающему свету, для измерения под углами 90, 45 и 135°, а также приборы, дающие возможность делать измерения углового распределения интенсивности рассеянного света под многими углами, начиная от близких нулю и кончая близкими к 180°, через небольшие промежутки.

Принцип измерения интенсивности рассеянного света заключается в том, что измеряемая интенсивность рассеяния сравнивается с интенсивностью рассеяния от эталона мутности. Узкий пучок света, направленный от сильного источника света (например, ртутной лампы сверхвысокого давления) на эталон мутности и кювету с исследуемым раствором,

7 Зак. № 5567

проходит через монохроматор (светофильтр) и поляризатор; после кюветы с исследуемым раствором свет гасится. Часто вместо эталона мутности на пути первичного пучка света ставят стеклянную пластинку, отражающую часть падающего света. Прошедший через нее свет проходит затем через исследуемый раствор. В этом случае интенсивность рассеяния раствором сравнивается с интенсивностью света, отраженного пластинкой, а интенсивность света, отраженного пластинкой, в свою очередь, время от времени проверяется сравнением с мутностью эталона, поставленного на место исследуемого раствора.

Очевидно, что точность измерения мутности исследуемого раствора в первую очередь определяется точностью, с которой установлена абсолютная мутность эталона. Для некоторых органических жидкостей абсолютные мутности определены (табл. 16). Эти жидкости либо сами служат эталоном, либо по ним устанавливается абсолютная мутность любого другого эталона, используемого в приборе. Напомним, что абсолютная мутность рассеивающей среды τ определяется как потеря интенсивности проходящего через среду света на единицу длины пути l по уравнению (1). Эту мутность можно выразить через интенсивность рассеяния под углом 90° единичным объемом рассеивающей среды (R_{90}) и расстояние до точки наблюдения (r) путем интегрирования по площади поверхности сферы радиусом r, окружающей источник рассеяния:

Таблица 16

Значения абсолютных мутностей некоторых растворителей

Растворитель	Длина волны, Å	Мутность R_{90}, $см^{-1} \cdot 10^6$	Температура, °C	Литературная ссылка
Бензол	4360	48,5	25	[27]
		48,4	25	[28]
		48,3	25	[29]
		48,4	25	[30]
	5460	16,3	25	[27]
		15,6	25	[21]
Толуол	5460	17,8	25	[21]
Сероуглерод	5460	70,0	25	[21]
Четыреххлористый углерод	4360	15,8	30	[46]
	5460	5,9	30	[26]
		5,6	25	[21]
Эфир	4360	9,2	20	[31]
		10,1	20	[32]
	5460	4,1	20	[32]
		5,6	25	[21]

$$\tau = \frac{16}{3} \pi r^2 \frac{I_{90}}{I_0} = \frac{16}{3} \pi R_{90}. \qquad (24)$$

При этом необходимо, чтобы рассеивающая жидкость не флуоресцировала, не поглощала и не деполяризовала свет и не давала асим-

метрии рассеяния. Если эти условия выполнены, то τ, I_{90} и R_{90} находят [27, 33] по

1) относительному ослаблению интенсивности падающего света при прохождении его через кювету,

2) интенсивности рассеянного света на данном расстоянии r и, наконец,

3) по измерению полной мутности τ путем интегрирования по поверхности сферы, окружающей источник рассеяния.

Непосредственное определение соотношения интенсивностей очень неточно, так как интенсивность падающего света приблизительно в 10^6 раз больше интенсивности рассеянного. Поэтому при калибровочных измерениях путем непосредственного сравнения интенсивности на пути прошедшего света ставят понижающие калиброванные фильтры.

Штейнер и Доти [34] описывают метод определения мутности исследуемого раствора сравнением его интенсивности рассеяния под углом 90° с интенсивностью падающего света, измеренной по отражению от поверхности пластинки из карбоната магния. На место рабочего раствора помещают призму из карбоната магния, вмонтированную в стеклянную кювету под углом 45° к падающему свету. Показатель барабана нефелометра для призмы соответствует интенсивности отражения от нее

$$I_r = (I_0 R \sin\vartheta)/(\pi r^2), \tag{25}$$

где I_0 — интенсивность падающего света; R — коэффициент отражения от поверхности призмы; ϑ — угол между поверхностью призмы и направлением отраженного света; r — расстояние от поверхности призмы до приемника.

Отсчет по барабану фотометра для исследуемого раствора (I_s), соответствующий интенсивности рассеяния, умножают на h — константу пропорциональности, для перевода отсчета по барабану в абсолютную мутность. Таким образом, отношение показателей барабана для исследуемого раствора и для призмы равно:

$$\frac{I_s}{I_r} = \frac{Ih\pi r^2}{I_0 R \sin\vartheta} = \frac{3h\tau}{16R\sin\vartheta}. \tag{26}$$

Отсюда интегральная мутность раствора рассчитывается по следующему уравнению:

$$\tau = \frac{16R\sin\vartheta}{3h}\,\frac{I_s}{I_r}. \tag{27}$$

Расхождение между значениями абсолютных мутностей органических растворителей, полученными разными авторами, вносит некоторую неуверенность при использовании их в качестве рабочих стандартов.

При измерении абсолютной мутности растворов Кантов [35] предложил применять растворы полимеров с точно известным молекулярным весом и инкрементом показателя преломления. Если эти полимеры имеют мол. вес <500 000 (не дают асимметрии рассеяния), то мутность их растворов (R_{90}) можно подсчитать по уравнению Релея в той форме, которую предложил Дебай:

$$\frac{Hc}{R_{90}} = \frac{1}{M} + \frac{A_2}{RT}c. \tag{28}$$

Кантов брал растворы трех фракций полиметилметакрилата (мол. вес 28 000, 56 200 и 148 000). Предварительно рассеяние этих раство-

ров проверялось на симметрию $\left(\frac{R_{45}}{R_{135}} = 1\right)$, затем на зависимость от длины волны $\left[\frac{R'_{90}}{R''_{90}}\left(\frac{\lambda'}{\lambda''}\right)^4 = 1\right]$ и, наконец, на зависимость от молекулярного веса: $\left(\frac{c}{R^*_{90}}\right)_{c=0}$ должно быть пропорционально $\frac{1}{M}$. Здесь R^*_{90} означает рассеяние, отнесенное к рассеянию стеклянным цилиндром, который градуируется этим раствором и применяется в дальнейшем как рабочий стандарт:

$$R_{90} = \varkappa_\lambda R^*_{90}; \tag{29}$$

$$\frac{c}{R^*_{90}} = \left(\frac{1}{M} + 2\frac{A_2}{RT}c\right)\frac{\varkappa_\lambda}{H}. \tag{30}$$

Фактор $\varkappa_\lambda$ рассчитывается из измеренных значений R^*. Он не должен зависеть от молекулярного веса:

$$\varkappa_\lambda = MH\left(\frac{c}{R^*_{90}}\right)_{c=0}. \tag{31}$$

Таким образом, абсолютные значения мутностей исследуемых растворов определяются из соотношения (29).

Визуальные нефелометры

В так называемых визуальных приборах приемником служит оптическое устройство, позволяющее сравнивать интенсивности двух пучков света: одного — рассеянного эталоном мутности и второго — исследуемым раствором. Таким прибором может служить фотометр типа Пульфриха УФМІ, горизонтальный фотометр и т. д.

Один из первых визуальных приборов был описан Штейнером и Доти [34] (рис. 53).

Источником света служит ртутная лампа мощностью в 100 *вт*. Луч от источника света проходит через монохроматор *1* и после линзы *2* параллельным пучком проходит через квадратную диафрагму *3*. Стеклянная пластинка *4*, поставленная под углом 45° к падающему пучку света, отражает часть света на мутное стекло *5*. Остальная часть, прошедшая через стеклянную пластинку, освещает квадратную кювету, содержащую исследуемый раствор. Линза *6* пропускает рассеянный раствором под углом 90° свет на окуляр фотометра. При помощи последнего сравниваются интенсивности света, отраженного стеклянной пластинкой *5* (эталоном мутности) и рассеянного исследуемым раствором. Для ограничения интенсивности при калибровке применяют мутные стекла с известной пропускаемостью, которые вставляются на пути рассеянного луча. Кювета с раствором находится в стеклянном водяном термостате с двойным дном. Циркуляция воды от термостата через двойное дно позволяет с достаточной точностью регулировать температуру в термостате. Прошедший через кювету свет гасится путем многократного отражения в конусе *7*.

Асимметрию светорассеяния Доти и Штейнер измеряли в другом приборе, где приемником тоже служит фотометр. Рассеянный раствором свет направляется при помощи соответственно расположенных снаружи кюветы зеркал в окуляры фотометра.

По типу прибора Доти — Штейнера был сделан еще ряд приборов с теми или иными изменениями.

Оригинальная конструкция визуального прибора для измерения рассеянного под углом 90° света описана Фрисман и Киселевой [36].

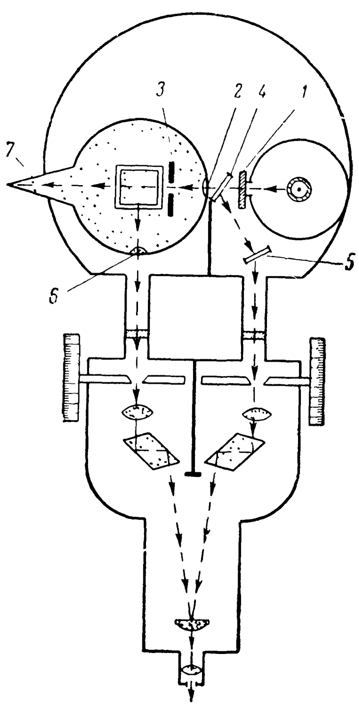


Рис. 53. Нефелометр Доти и Штейнера [34]

Оптическая система прибора показана на рис. 54. Свет от ртутной лампы СВД при помощи оптической системы проектируется в центр стеклянной кюветы *1*. Перегородка делит кювету на две части с двумя сравниваемыми жидкостями. В первой части (по ходу луча) находится эталонная жидкость (сероуглерод), во второй — исследуемый раствор. Свет, рассеянный эталонной жидкостью и раствором, попадает на отверстия диафрагмы *2*. Расстояние между отверстиями равно ширине каждого отверстия. Двойная призма исландского шпата *4* (призма Осипова) дает изображения каждого отверстия с поляризацией света во взаимно перпендикулярных плоскостях (под углами 45° к вертикали). При таком расположении призмы яркость каждого квадрата равна половине яркости соответствующего пучка до призмы. При помощи анализатора *3*, укрепленного на лимбе, сравниваются яркости пучков. Угол поворота θ анализатора из положения, в котором гасится изображение *а*, в положение равной яркости изображений *а* и *б* дает отношение мутностей.

Концентрационную зависимость получают, сравнивая мутности разбавленных растворов с мутностью самого концентрированного раствора.

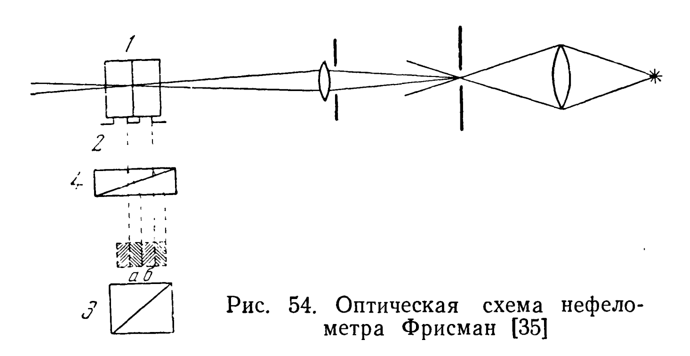


Рис. 54. Оптическая схема нефелометра Фрисман [35]

Абсолютные значения мутности получают сравнением мутности исходного раствора с мутностью сероуглерода.

Фотоэлектрические нефелометры

Фотоэлектрический нефелометр высокой чувствительности, предназначенный для измерения рассеянного света под углом 90°, описан Хенгстенбергом [10]. Высокая чувствительность прибора и строгая монохроматизация света дают возможность изучить зависимость интенсивности рассеяния от длины волны. Отсутствие в приборе приспособления

для измерения угловой асимметрии значительно упрощает его конструкцию.

Оптическая схема прибора показана на рис. 55. Источником света служит ртутная лампа, работающая на стабилизованном напряжении. Измерительная кювета *1* прямоугольная с размерами 25×25×100 *мм*. Первичный и рассеянный свет диафрагмируется так, чтобы наблюдаемый в кювете рассеивающий объем составлял лишь 1 $см^3$. Кювету помещают в ящик, зачерненный внутри и снабженный для гашения прошедшего луча света роговидной трубкой. На пути первичного и рассеянного луча предусмотрено введение поляроидов *2* и *3*. Измерение деполяризации автор использовал для контроля оптической чистоты раствора. Особое внимание здесь уделяется монохроматизации света. Автор применил комбинацию фильтров Цейсса и интерференционных фильтров Шотта (*4* и *5*).

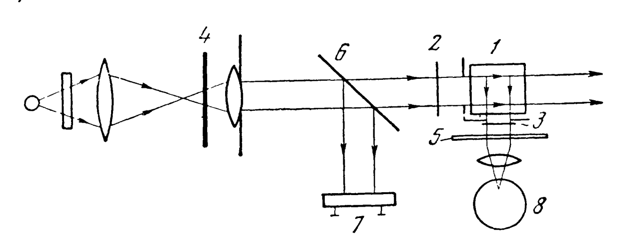


Рис. 55. Оптическая схема нефелометра Хенгстенберга [10]

Это позволяло выделить достаточно монохроматический свет с длиной волны 5791, 5461 и 4358 Å. Часть первичного светового потока отражается стеклянной пластинкой *6* на фотоэлемент *7*, что позволяет контролировать стабильность светового потока в ходе измерения. Полное колебание интенсивности светового потока не превышает 2%.

Приемником для измерения интенсивности рассеянного света служит 11-ступенчатый фотоумножитель *8*. Каждая ступень фотоумножителя присоединена к стабилизатору напряжения. Выходящий с фотоумножителя ток измеряется многоступенчатым гальванометром с точностью $4{,}2 \cdot 10^{-9}$ *а*. Для измерения абсолютного значения мутности раствора кювету с исследуемым раствором заменяют аналогичной кюветой с эталонной жидкостью. В качестве эталона мутности были использованы сероуглерод, толуол, а также растворы узких фракций исследуемого полимера с известным молекулярным весом.

Применение стеклянного стандарта в установке такого типа исключено, так как рассеяние света таким стандартом не подчиняется закону Релея $\frac{1}{\lambda^4}$, а для исследования зависимости интенсивности рассеяния от длины волны это особенно важно.

Примером прибора, позволяющего делать измерения под тремя углами к падающему свету, может служить серийно выпускаемый в США фотоэлектрический нефелометр — Брайс-Феникс фотометр [37]. Схема прибора показана на рис. 56.

От ртутной лампы высокого давления при помощи линз и диафрагм получают почти параллельный, слегка расходящийся пучок света, который проходит через кювету и адсорбируется в ловушке *1*. Цилиндрическая линза уменьшает расхождение в вертикальном направлении. На пути первичного пучка помещают светофильтры. Кроме того, для снижения интенсивности первичного пучка используют нейтральные фильтры с пропусканием 50, 25, 12 и 6%. Полуоктагональная (с сечением в виде половины восьмиугольника) рассеивающая кювета сваривается

из оптического стекла. Поляроидные пластинки, служащие для измерения деполяризации поляризованного света, вмонтированы в трубки, которые в случае необходимости могут быть удалены. Для той же цели служит призма Николя *2*, вмонтированная в смотровое отверстие. Рабочим стандартом при измерении рассеяния служит мутное стекло, которое в комбинации с нейтральным фильтром пропускает около 6% первичного пучка. Как показано на рис. 56, оно передвигается к первичному лучу, когда приемник находится в положении 0°. Положение

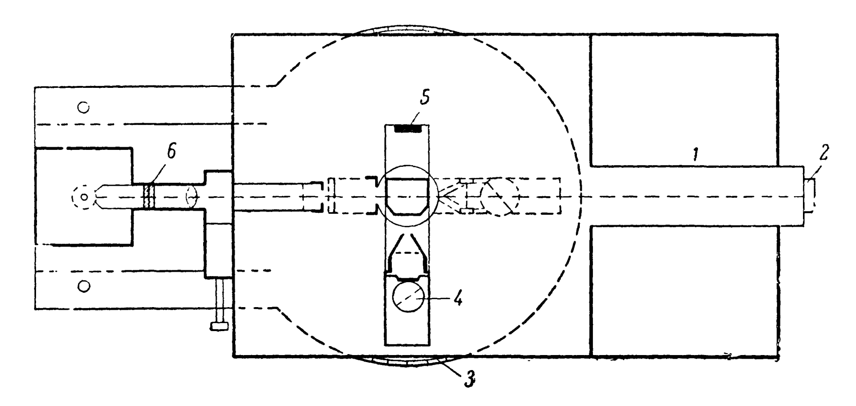


Рис. 56. Фотоэлектрический нефелометр Брайс-Феникс [36]

приемника регистрируется при помощи градуированного диска *3*. Приемником измеряемого светового потока служит фотоумножитель *4*. Ток на фотоумножитель и ламповый трансформатор подается с электронного регулятора, дающего стабилизацию напряжения 115 *в*±0,2. Выходящий с фотоумножителя *4* ток измеряется гальванометром, чувствительность которого 0,001 *μа/мм*.

Абсолютное значение мутности исследуемого раствора определяется методом «замещения» либо методом «рабочего стандарта».

В методе «замещения» рабочий стандарт *5* (мутное стекло) удаляется и определяется отношение двух отклонений гальванометра: G_s — для рассеивающего раствора под углом 90°, G_g — при положении приемника на 0°, после того, как кювета заменяется мутным стеклянным калиброванным эталоном. Отклонение G_g делают приблизительно равным отклонению G_s введением нейтральных фильтров *6* с точно известной прозрачностью.

При работе методом «стандартов» определяют отношение двух отклонений на шкале гальванометра: G_s определяется, как и в первом случае для рассеяния рабочего раствора под углом 90°, другое — G_w — наблюдается при положении приемника на 0° с рабочим стандартом, т. е. рассеивающая кювета просматривается насквозь, при этом отклонения G_s и G_w опять-таки делаются примерно равными введением нейтральных фильтров. Последний метод применяется чаще.

Конструкция прибора позволяет осуществить переход к измерению круговой асимметрии рассеяния.

Трап и Херманс [21] предложили оригинальный фотоэлектрический нефелометр, в котором измерения можно делать под тремя углами: 45, 90 и 135° — к падающему свету (рис. 57).

Источник света — ртутная лампа сверхвысокого давления мощностью в 500 *вт* помещается в зачерненном внутри ящике со щелью. Линза *1* дает изображение щели на коротком расстоянии за термостатом *2*. Между линзой *1* и источником света помещен интерференционный

фильтр *3* и дополнительный фильтр *4*. После линзы *1* стоит диафрагма *5*, экранирующая свет, рассеянный линзой. Затем луч проходит через щель *6*, определяющую ширину пучка света, проходящего через кювету, и через щель *7* (немного ýже *6*), отсекающую свет, рассеянный краями щели *6*. Термостатом (*2*) служит бронзовый цилиндрический сосуд диаметром 12,5 *см*, выкрашенный внутри черной краской. Термостат имеет горизонтальную щель высотой 5 *мм*, вдоль которой перемещается приемник. Кюветы применяют прямоугольные, полуоктагональные и цилиндрические. Падающий свет проходит и выходит из термостата через две вертикальные щели. Внутри ящика стоит стеклянный

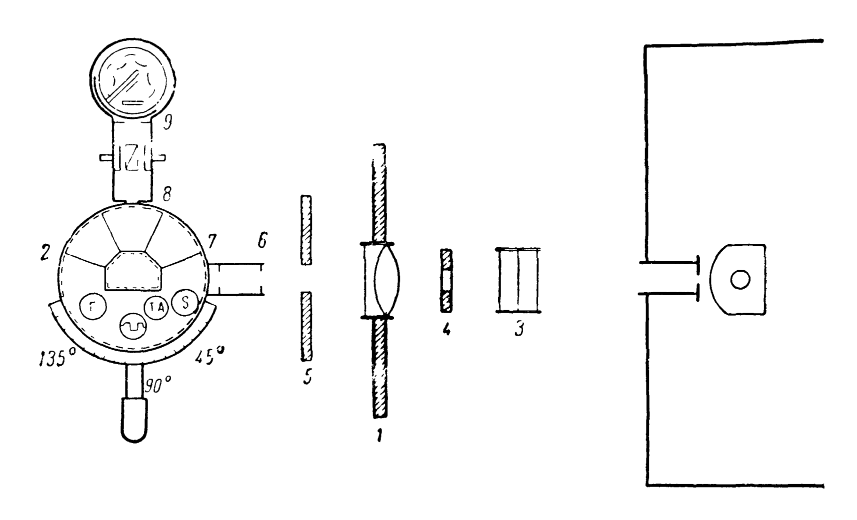


Рис. 57. Схема фотоэлектрического нефелометра Трапа и Херманса [21]

цилиндрический сосуд, заполненный водой. Ящик закрывается крышкой, на дне ящика вмонтирован вертикальный экран, защищающий приемник от рассеянного света, и держатель для кюветы. В крышке предусмотрены отверстия для нагревателя, мешалки, термометра и терморегулятора.

Приемник состоит из трубки с двумя щелями *8* и *9*, призмы Николя, которая может поворачиваться, и фотоумножителя, заключенного в бронзовый кожух с отверстием, которое можно закрывать крышкой. Все это смонтировано на коллиматоре, который поворачивается вокруг термостата. Напряжение, подаваемое на фотоумножитель, стабилизируется.

Для получения данных по молекулярному весу, линейным размерам макромолекулы, полидисперсности и т. п. служит установка, позволяющая измерять круговую асимметрию рассеянного света, или индикатриссу светорассеяния, в пределах углов от близких к 0° до близких к 180°. Наибольшую трудность, по сравнению с описанными выше приборами, здесь представляет изготовление кюветы, которая должна иметь круглое сечение. Повышаются требования к оптической чистоте стекла, к устранению эффекта внутреннего отражения от стенок кюветы. Первичный луч, проходящий через кювету, должен иметь строго постоянное сечение, иначе осложняется введение поправок на размер рассеивающего объема, наблюдаемого под разными углами. Одним из приборов такого типа является фотоэлектрический нефелометр, конструкция которого разработана Эскиным [38]. На рис. 58 показана оптическая схема данного прибора.

Источником света служит лампа СВДШ-250. Свет проектируется конденсором O, через монохроматический фильтр $Ф$ на точечное отверстие диафрагмы $Д_1$. Ахромат O_2 создает параллельный пучок света, проходящий через стеклянную пластинку C, поляризационные призмы $П_3$ и $П_4$, диафрагму $Д_2$ (2×4 *мм*) и цилиндрическую кювету $К$, после чего поглощается внутри зачерненной ловушки $Л$. Рассеянный раствором свет через диафрагмы $Д_3$ и $Д_4$ приемника $Пр$ попадает на фотокатод трубки фотоумножителя (*1*).

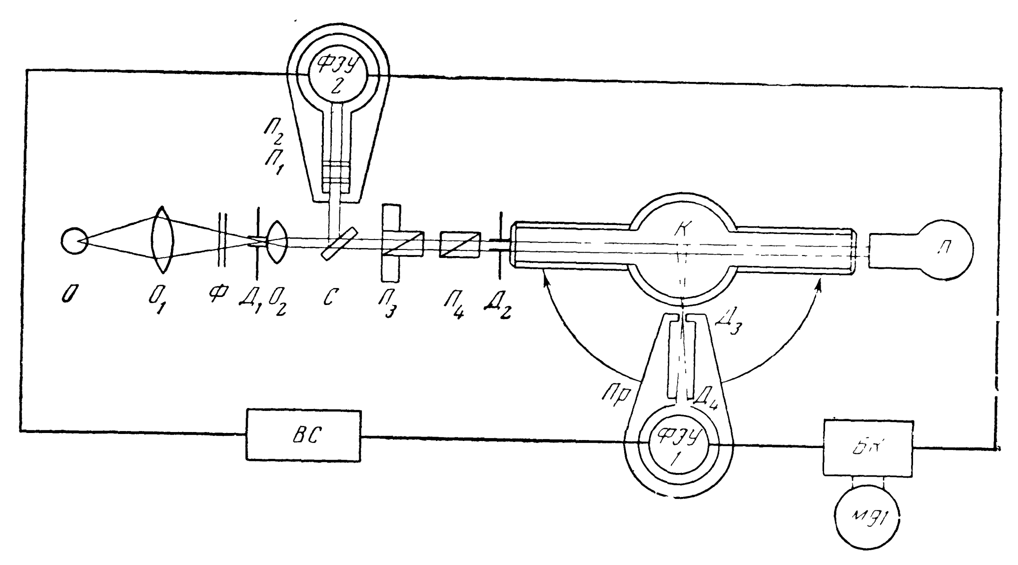


Рис. 58. Схема фотоэлектрического нефелометра Эскина [38]

Часть светового пучка, отраженная пластинкой C, пройдя поляроиды $П_1$ и $П_2$, попадает на фотокатод второго фотоумножителя (*2*).

Приемник рассеянного света $Пр$ укреплен на поворотной части гониометра, на столик которого устанавливается кювета $К$. Ось диафрагмы $Д_3$ и $Д_4$ приемника поворачивается в горизонтальной плоскости вокруг вертикальной оси кюветы, что позволяет измерять интенсивность света под разными углами в интервале 25—153° к направлению первичного пучка.

Прибор основан на компенсационной схеме: часть первичного светового пучка, падающая на *2*, компенсирует действие рассеянного света, принимаемого *1*.

Такая схема исключает влияние на результаты измерения изменения яркости источника света из-за колебаний напряжения в сети и блуждания столба в лампе.

Блок компенсации БК собран на двойном триоде 6Н9С по схеме, представленной на рис. 59.

Индикатором принимаемого фотоумножителем света служит микроамперметр М91 с чувствительностью $5 \cdot 10^{-7}$ *а/дел*. Напряжение 1200 *в* на фотоумножители подается параллельно от высоковольтного выпрямителя ВС-16 со стабилизацией 0,3%. Питание лампы 6Н9С берется с батареи аккумуляторов. Чувствительность фотометрической части установки к рассеянному свету составляет $1{,}5 \cdot 10^{-6}$ $см^{-1}$ на деление микроамперметра М91.

Измерения ведут в поляризованном свете. Регулировкой потенциометра $П$ (рис. 59) приводят к нулевой отметке стрелку прибора при включенных и закрытых фотоумножителях. Затем открывают фотоумножители и поворотом поляроида $П_1$ (рис. 58) возвращают стрелку

к нулю (поляроиды $П_4$ и $П_2$ находятся в закрепленных положениях). При повороте фотоумножителя *1* изменение светового потока вызывает декомпенсацию, которая восстанавливается поворотом призмы $П_3$.

Отношение интенсивностей рассеянного света в данном направлении (угол ϑ) к первоначально измеренной (под углом 90°) дается уравнением

$$\frac{\vartheta}{R_{90}} = \frac{1}{\cos^2 \varphi},$$

где φ — угол поворота призмы $П_3$.

Для получения абсолютных значений интенсивности светорассеяния последнюю для каждого раствора сравнивают с интенсивностью рассеяния стандарта подстановкой его на место кюветы. Стандартом служит цилиндрический, полированный блок из органического стекла, градуированный по раствору полистирола в бутаноне, абсолютная интенсивность которого установлена на другом приборе.

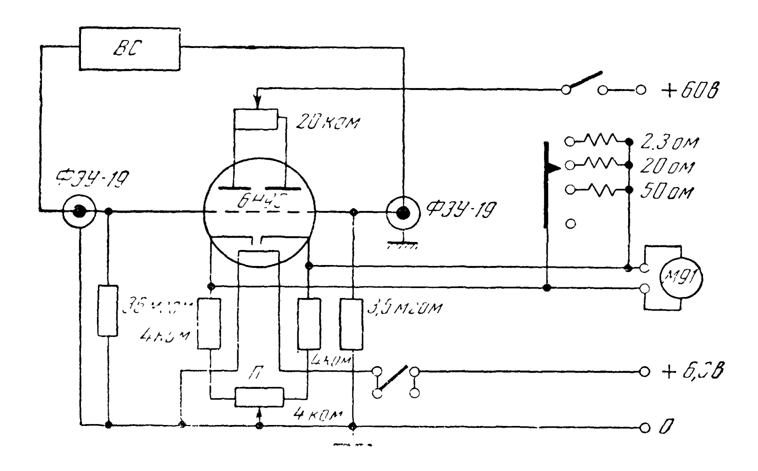


Рис. 59. Схема блока компенсации нефелометра Эскина [38]

Кювету цилиндрической формы изготовляют из оптического стекла и полируют снаружи и внутри. Высота кюветы 65 *мм*, внешний диаметр 46 *мм*, внутренний — 40 *мм*. Кювета имеет плоскопараллельные окошки (диаметр 10 *мм*) на пути входящего и выходящего лучей. Перед входом в кювету и после выхода из нее луч проходит через фарфоровые цилиндрические трубки длиной 45 *мм* для устранения света, отраженного от входного и выходного окон кюветы. Если проходящий пучок строго параллельный и конус света, определяемый диафрагмой, достаточно узкий, то видимый приемником рассеивающий объем обратно пропорционален синусу угла рассеяния. Для проверки этого измеряют угловое распределение интенсивности рассеяния раствором, имеющим заведомо симметричную индикатриссу рассеяния, например, чистым растворителем или раствором флуоресцеина.

Шульц и Кантов [23] описали фотоэлектрический нефелометр, аналогичный нефелометру Эскина.

Фотоэлектрический нефелометр, позволяющий делать измерения на небольших количествах раствора (от 2,5 до 10 *мл*), описал Кантов [39]. На рис. 60 дана схема прибора.

Ртутная лампа сверхвысокого давления (*1*) заключена в кожух с хорошей термической изоляцией. Пучок света проходит тепловой фильтр *2*, затем конденсорные линзы *3* и *4*, которые дают изображение источника света на отверстии диафрагмы *5*.

Между конденсорными линзами помещен интерференционный фильтр *6* для выделения монохроматического света, за линзами расположен затвор *7*. Ахромат *8*, находящийся за диафрагмой на фокусном расстоянии, образует почти параллельный пучок света, проходящий через измерительную кювету *9*. Призма Глан-Томпсона *10*, которая может вращаться, пропускает вертикально поляризованный свет. Две щели *11* выделяют пучок света с поперечным сечением 4 *мм*². Кювета находится в термостатирующей рубашке *12*. Вследствие малой теплоемкости и незначительного расстояния между стенками кюветы и рубашки температура в кювете поддерживается достаточно постоянной. Кюветы

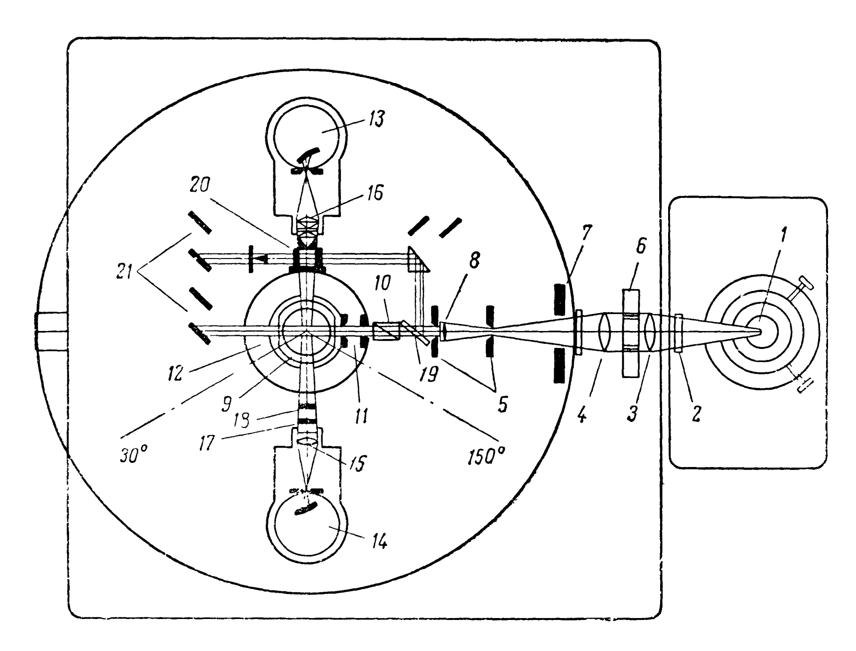


Рис. 60. Схема фотоэлектрического нефелометра Кантова [39]

применяют или прямоугольные, емкостью 2,5 *см*³, или цилиндрические с плоско параллельными окошками на пути первичного пучка света (емкостью 10 *мл*). Чтобы предотвратить отражение света от дна и крышки кюветы, их делают из черного стекла. Во избежание испарения растворителя и образования пузырьков воздуха в кювете сделаны две крышки. Нижняя крышка, из черного стекла, с внутренней стороны имеет сферическую форму с отверстием посередине для свободного выхода пузырьков воздуха. Верхняя крышка расположена на такой высоте над раствором, находящимся над нижней крышкой, чтобы исключить «выползание» раствора по стенкам кюветы.

Измерение рассеянного света осуществляют двумя фотоумножителями *13* и *14*. Один фотоумножитель *14* может перемещаться вокруг измерительной кюветы в пределах 30—150°. В то же время второй фотоумножитель *13* наблюдает рассеяние того же объема исследуемого раствора под углом 90° к падающему свету. Такое расположение фотоумножителей предусмотрено для компенсации колебаний интенсивности стабилизированной ртутной лампы. Кроме того, автор считает, что такое расположение фотоумножителей компенсирует некоторую остаточную оптическую нечистоту раствора. Рассеянный свет проектируется ахроматами *15* и *16* на фотокатод. Перед ахроматом расположены поляризационный и монохроматический фильтры (*17* и *18*).

Питание фотоумножителей осуществляется через стабилизатор. Установка чувствительности осуществляется ступенчатым переключателем с отношением чувствительности 1, 3, 10, 30, 100 и 300. Электрическая балансировка осуществляется высокоомным прецизионным потенциометром. Для индикации нуля служит зеркальный гальванометр. Настройка одинаковой чувствительности фотоумножителей осуществляется таким же потенциометром.

Абсолютное измерение мутности осуществляют следующим образом. Часть первичного луча отражается стеклянной пластинкой *19*, помещенной под углом 45° к направлению падающего света между поляризационной призмой *10* и ахроматом *8*. Поворотная призма направляет

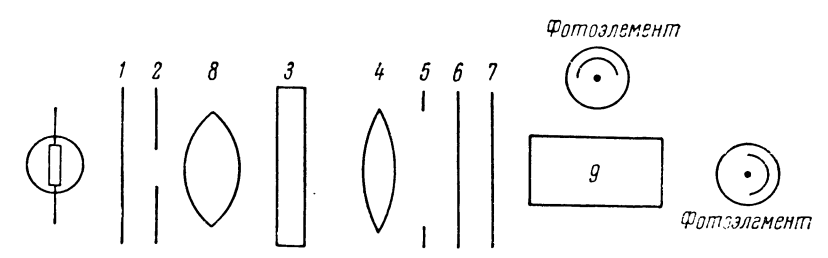


Рис. 61. Схема фотоэлектрического нефелометра Дебая [40]

отраженный пучок света на калиброванное мутное стекло *20*, расположенное перед фотоумножителем *13*. Мутное стекло и поворотная призма могут быть удалены. Тогда отраженный свет абсорбируется в ловушке *21*. Для абсолютного измерения мутности раствора стеклянный мутный эталон и поворотную призму вставляют на свои места. Абсолютная интенсивность рассеяния подсчитывается по формуле

$$R_{90} = S \cdot F \cdot A,$$

где S — положение переключателя; F — показания потенциометра при абсолютном измерении; A — градуировочный множитель, полученный сравнением мутности стекла с известной мутностью жидкости, например бензола.

Оптическая схема фотоэлектрического нефелометра Дебая [40] приведена на рис. 61.

Лампа освещает мутное стекло *1*, расположенное перед щелью *2*, затем луч проходит через монохроматор, стеклянный фильтр *3* и стационарную линзу *4* с диафрагмой *5*. После линзы *4* параллельный пучок света проходит через поляроид *6* или через плоскую стеклянную пластинку *7*. Последняя служит для калибровки электрической схемы приемника путем снижения интенсивности первичного пучка на небольшие, но известные величины. Между отверстием щели и светофильтром находится добавочная линза *8*, которая может быть удалена. Эта линза в силу своей большой апертуры дает большую интенсивность света. Она фокусирует первую щель в центре кюветы с раствором *9*.

Как видно на рис. 61, один фотоэлемент расположен близко к кювете для измерения рассеяния под углом 90°. Другой фотоэлемент предназначен для измерения проходящего света, а также его применяют для измерения углового распределения передвижением элемента по полукругу около кюветы. Движение совершается в интервале 125°. В приборе такого типа надо применять цилиндрическую кювету, иначе поправки на изменяющееся отражение и абсорбцию оказываются чрезмерно сложными. Во избежание последнего Дебай предложил следующее: та же подставка, которая несет фотоумножитель для измерения проходящего света, несет дополнительный фотоэлемент *1* (рис. 62), который двигается

по полукругу под кюветой. Этот фотоэлемент получает свет от зеркала 2 (расположенного под углом 45° к горизонтали), которое передвигается, будучи подвешенным около кюветы на том же полукруге, что и фотоэлемент. При помощи этого устройства рассеянный свет всегда выходит из раствора перпендикулярно границе раствор — воздух и никаких поправок на преломление делать не надо.

Четвертый фотоэлемент, не показанный на рисунке, применяют для независимого измерения интенсивности источника света; он получает свет от стеклянной пластинки, которая помещена под углом 45° к падающему свету. Все четыре фотоэлемента соединяют попеременно со

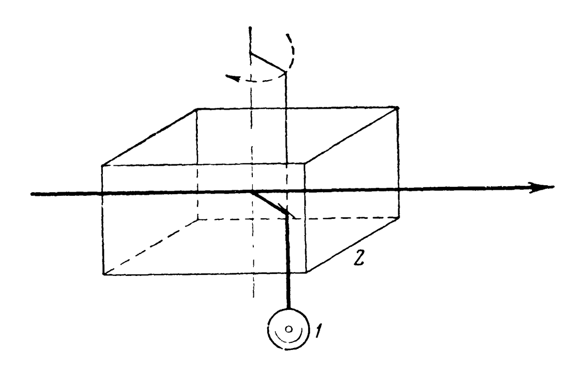


Рис. 62. Схема приспособления для измерения индикатриссы светорассеяния в приборе Дебая [40]

специальным усилителем постоянного тока. Интенсивность света измеряют гальванометром, зашунтированным таким образом, что чувствительность его меняется в пределах 1, 2, 5, 10, 20, 50.

Прибор калиброван по раствору полистирола в бензоле со средневесовым мол. весом $409\,000 \pm 7\%$.

Перед и после каждой серии измерений интенсивности первичного пучка света проверяют по отражению от пластинки из $MgCO_3$, поставленной под углом 45° к падающему свету и с добавочными темными стеклянными фильтрами. Таким образом устраняются ошибки, возникающие за счет флуктуаций источника света и колебаний в сети усилителя. Для стабилизации ртутной лампы среднего давления применяют стабилизатор.

Высокой чувствительностью отличается прибор Бильмейера [41], который предназначен для измерения угловой асимметрии рассеяния в пределах углов от 20 до 160° к первичному лучу.

Источником света служит ртутная лампа, питающаяся через автотрансформатор от регулятора напряжения. Свет от лампы проходит через конденсор, монохроматический фильтр, поляризатор, оптическую систему, создающую интенсивный пучок однородного поперечного сечения, и через цилиндрическую рассеивающую кювету с плоским окошком для входящего луча и черным стеклянным блоком, абсорбирующим выходящий из кюветы пучок света. Кювету помещают в термостат. Температуру в кювете контролируют термопарой или электронным термопарным регулятором. Прибор может работать в течение длительного времени при повышенной температуре (до 150° С).

Рассеянный свет выходит из кюветы через полукруглое окно и фокусируется при помощи линзы на щели приемника перед фотоумножителем. Угловое разрешение около 5°. Фотоумножитель передвигается по дуге вокруг кюветы при помощи синхронного мотора. Под кюветой

на том же держателе помещен рассеивающий блок, который служит рабочим стандартом интенсивности света. Этот блок помещают на пути светового пучка поднятием держателя при помощи ручки на передней панели. Свет от блока принимается через нейтральный фильтр на фотоэлемент в положении 90°. Высокое напряжение для фотоумножителя подается от регулируемого силового питания. Выходной сигнал подается на высокочувствительный самописец.

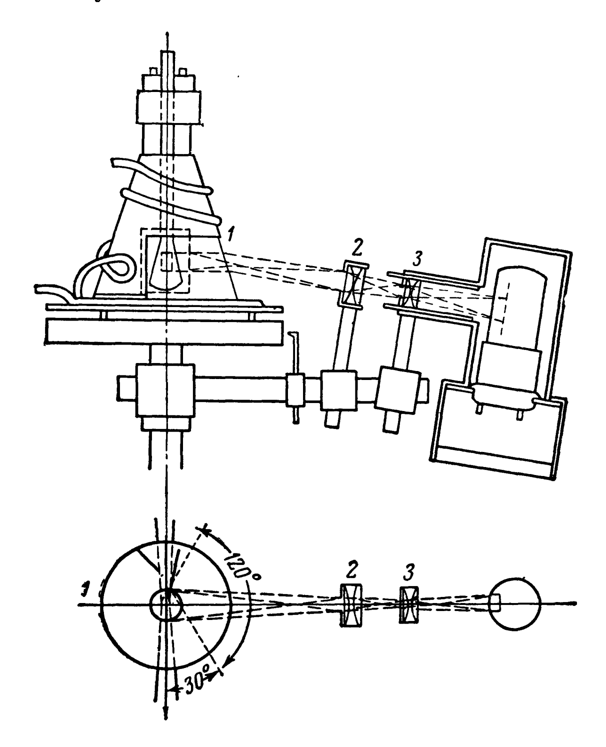


Рис. 63. Кювета и фотометр в нефелометре Зимма [9]

Фотоэлектрический нефелометр Зимма [9] основан также на компенсационной схеме измерения углового рассеяния света и позволяет работать с малыми количествами раствора. Принципиальное отличие этой установки заключается в том, что изображение источника света дается на маленькую тонкостенную (0,2 *мм*) кювету, изготовленную в виде несколько вытянутого шарика (рис. 63) из восьмимиллиметровой пирексовой трубки, так, что оно немного больше размеров кюветы и кювета оказывается равномерно освещенной. Кювета помещена в коническую колбу *1* с жидкостью, имеющей показатель преломления, близкий к показателю преломления исследуемого раствора, что дает возможность уменьшить размеры кюветы без заметного нарушения пути луча.

Применение такого освещения кюветы позволяет не вводить поправок на изменение размера «видимого» приемником рассеивающего объема при изменении угла наблюдения.

Рассеянный свет попадает на объектив *2* приемника (рис. 63), и изображение кюветы фокусируется на диафрагме *3*. Линза *3* дает изображение диафрагмы *2* на катод фотоумножителя. Диафрагма *3* исключает попадание на фотометр света, отраженного стенками колбы

на входе и выходе из нее. Изображение диафрагмы 2 остается на фотокатоде постоянным по размеру и форме и равномерно освещенным при передвижении фотокатода. Это необходимо, так как чувствительность фотокатода меняется по поверхности. Питание фотокатода осуществляется через регулируемый выпрямитель (2 *ма* при 600—900 *в*).

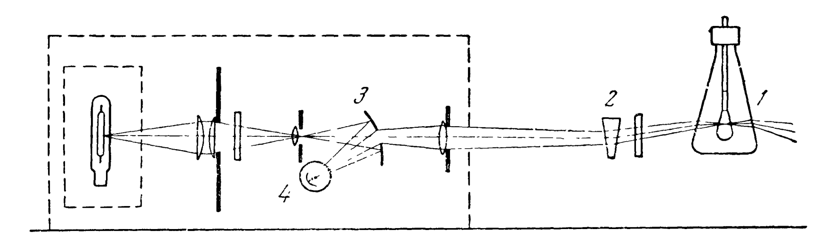


Рис. 64. Схема фотоэлектрического нефелометра Зимма [9]

1 — термостат; 2 — призма, компенсирующая преломление луча при прохождении через термостат конической формы; 3 — сферическое зеркало с отверстием посередине для первичного луча, отражающее часть первичного светового потока на компенсирующий фотоэлемент 4

Оптическая схема прибора показана на рис. 64. От осветителя при помощи системы линз подается на кювету сходящийся пучок света. Часть первичного пучка отражается на фотоэлемент 4 при помощи сферического зеркала 3.

в) Кюветы и термостаты

Кюветы, применяемые обычно в приборах, бывают прямоугольные, цилиндрические и полуоктагональные. Для снижения помех вследствие отражения от стенок кюветы они должны быть изготовлены из хорошо шлифованного оптического стекла. В ряде случаев, однако, такие кюветы трудно доступны. Поэтому иногда применяют конические кюветы из обыкновенного, по возможности оптически чистого и тонкого стекла. В этом случае отклонение пучка света из-за кривизны поверхности кюветы устраняется помещением кюветы в жидкость, показатель преломления которой близок показателю преломления исследуемого раствора. Отраженный стенками конической кюветы свет не попадает в поле зрения приемника. Ввиду того, что стенки конической кюветы оптически неоднородны, рекомендуется каждую кювету калибровать в термостате. Калибровка заключается в проверке симметричности рассеяния симметрично рассеивающего раствора, например щелочного раствора флоуресцеина.

Цилиндрические кюветы, применяемые для измерения угловой асимметрии светорассеяния и изготовленные из обыкновенного стекла, описаны Витнауэром и Шерром [43].

Кусок пирексовой трубки со стенками в 1 *мм*, из оптически однородного стекла, притирают и шлифуют с внутренней и наружной сторон таким образом, чтобы образовались два продольных плоскопараллельных участка на входе и выходе первичного луча. Ширина плоскопараллельных участков 8 *мм*. Чтобы блики отраженного света не попадали в приемник, с одной стороны цилиндра внутреннюю часть стенок матируют.

Интенсивность рассеяния света мало чувствительна к небольшим колебаниям температуры (0,5% на 1° С). Поэтому при измерениях в обычных условиях термостатирование кюветы необязательно. Однако для полимеров, растворяющихся только при повышенной температуре, измерения не могут быть проведены в обычных условиях. Кроме того,

для некоторых исследований (например, при измерениях в θ-точке) необходим особый температурный режим. Поэтому при конструировании прибора следует предусматривать термостатирующее устройство для кюветы с исследуемым раствором.

Ниже мы приводим описания нескольких термостатов с цилиндрическими окошками, позволяющими делать измерения под разными углами к падающему свету. На рис. 65 и 66 показан термостат Касасса и Катца [44], который представляет собой бронзовый сосуд с окошками (*1*)

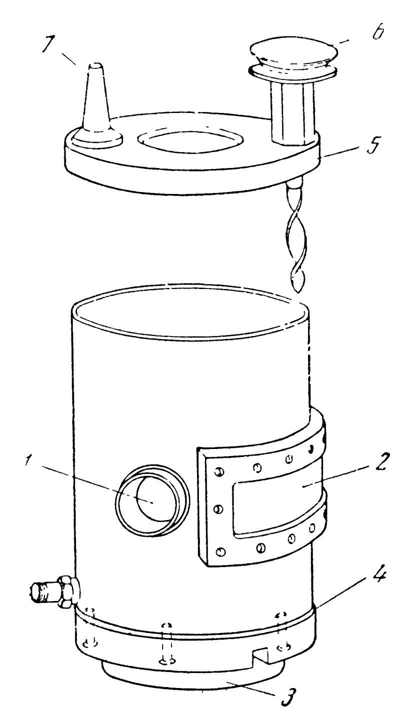


Рис. 65. Термостат Касасса и Катца [44]

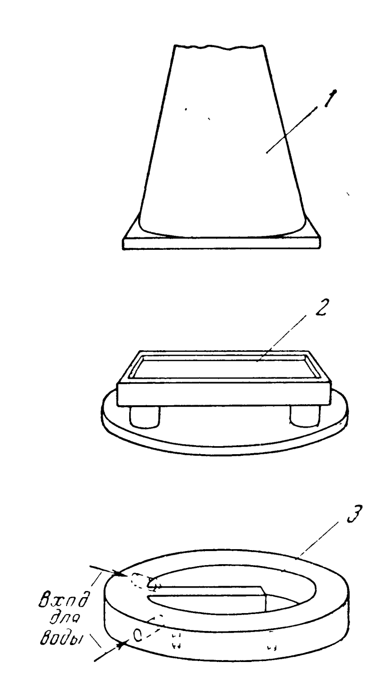


Рис. 66. Двойное дно термостата Касасса и Катца

1 — кювета; *2* — подставка для кюветы; *3* — двойное дно

и двойным дном (рис. 65). Окошки для прохождения первичного пучка света сделаны из плоскопараллельных стекол. Между ними с одной стороны сосуда находится полуцилиндрическое окно *2* для наблюдения рассеяния под углами 25—140°. Окно сделано из трубки Lucite, толщина стенок которой 3 *мм*. Мутность этого стекла невелика и почти не меняется с температурой. Во внутренней полости двойного дна предусмотрен барьер (см. рис. 66) для улучшения циркуляции термостатической жидкости. Дно термостата изолировано от бронзовой подставки прибора *2*, резиновой прокладкой *4*. Бронзовая крышка *5* термостата снабжена стеклянной мешалкой *6*, вмонтированной на шариковых подшипниках, кроме того в крышке есть отверстие для термопары *7*. Все металлические части термостата зачернены.

Внутрь термостата заливают жидкость, имеющую показатель преломления, близкий показателю преломления исследуемого раствора. Это обеспечивает хороший тепловой контакт и, кроме того, во-первых, как уже было сказано, упрощает оптическую схему, так как луч света, проходящий через термостат с тонкостенной кюветой, почти не откло-

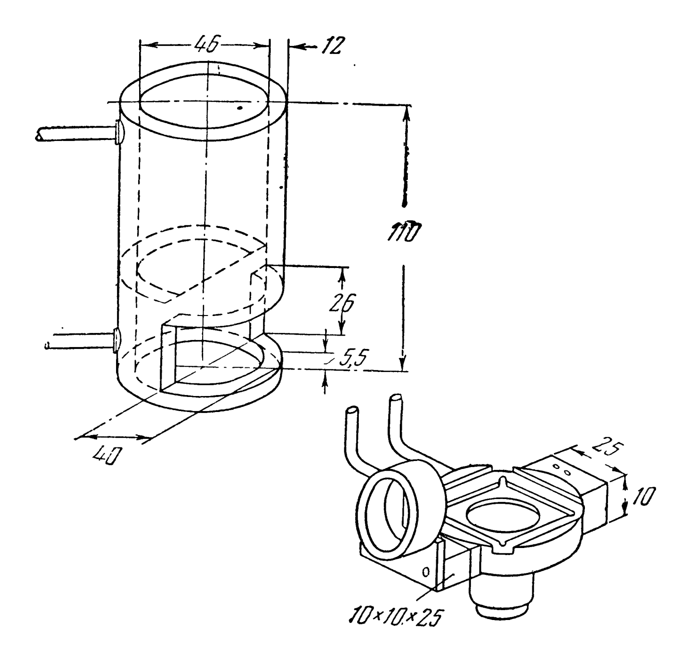


Рис. 67. Термостат Трементоцци [45]
Размеры даны в миллиметрах

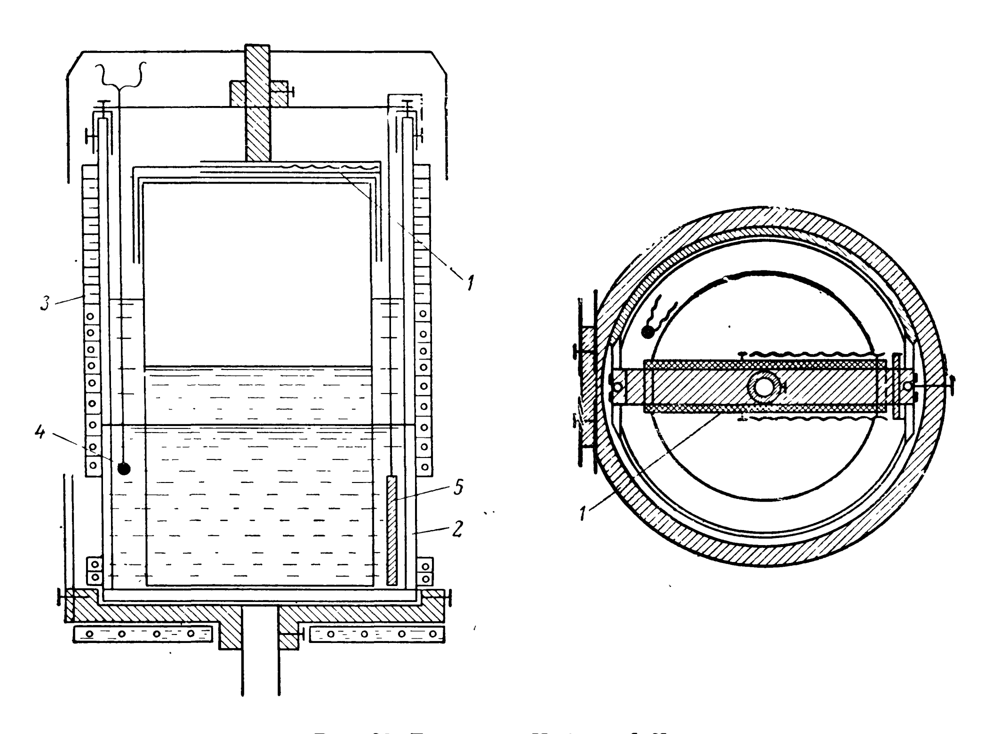


Рис. 68. Термостат Кобаяси [46]

няется, вследствие преломления, и, во-вторых значительно снижает отражение от стенок кюветы, так как поверхность раздела стекло — воздух отражает около 5% падающего света, а поверхность стекло — вода только ~0,6%. Чтобы избежать отражения от выходного окошка термостата, оно сделано из стекла, абсорбирующего свет, например из нейтрального фильтра, пропускающего около 5% первичного света. Этот свет может быть использован в качестве рабочего стандарта, как, например, в нефелометре Брайса — Феникса. В особой оптической очистке термостатирующей жидкости нет необходимости, так как наблюдаемый приемником рассеивающий объем не выходит за пределы кюветы.

Термостат для работы при высоких температурах предложил Трементоцци [45].

Верхняя часть термостата представляет собой трубку из латуни с двойными стеклянными окошками для первичного луча и с полуцилиндрическим окном для наблюдения. Ее закрепляют двумя винтиками на подставке в определенном положении. Конструкция и размеры термостата показаны на рис. 67. На выходе первичного пучка помещена диафрагма со щелью 4×15 *мм*. Цилиндрическую кювету прикрепляют на стеклянную квадратную пластинку, после того как она тщательно центрована на подставке и проверена правильность установки плоских окошек по отношению к падающему лучу. Оптическую симметрию кюветы проверяют по угловой симметрии света, рассеянного щелочным раствором флуоресцеина.

Термостат Кобаяси [46] (рис. 68) сделан из стеклянного цилиндра с плоскопараллельными окошками *2* на пути входящего и выходящего первичного луча. Окошко на выходе сделано из нейтрального фильтра, пропускающего около 5% света (*5*). Кювету закрепляют латунным зажимом *1* с пружиной. Для юстировки кюветы служит подвижная подставка. Термостат в верхней и нижней частях окружают изолированным асбестом нагревателем *3* так, чтобы оставалось полуцилиндрическое окно для выхода рассеянного света. Для контроля температуры в термостате служит калиброванный термистр (*4*). В термостат наливают фильтрованную жидкость с тем же показателем преломления, что и у исследуемого раствора. Температура регулируется с точностью до 1° С.

3. ПОПРАВКИ

Если исключить попадание пыли в исследуемый раствор, то основными источниками ошибок при **измерении рассеяния света** являются абсорбция света раствором, флуоресценция раствора, отражение от стенок кюветы и разница между показателями преломления содержимого кюветы и среды, в которую она помещена. Поэтому при расчете молекулярного веса из данных по светорассеянию следует вводить соответствующие поправки.

а) Поправка на абсорбцию света раствором

Абсорбция света раствором ведет к уменьшению интенсивности рассеянного и прошедшего через раствор света и, следовательно, к занижению рассчитанной величины молекулярного веса. Влияние абсорбции света на интенсивность рассеяния и пропускания анализировали Путцей и Дори [47]. Основываясь на этом анализе и учитывая тот факт, что часть падающего света возвращается к центру кюветы

вследствие отражения от поверхности на границе стекло — воздух в кювете, Брайс и др. [37] дают поправку на абсорбцию света в следующем виде (для прямоугольной кюветы и прямоугольной щели приемника):

$$I_s = A_1 I_0 f_1 \cdot f_2 \cdot f_3 \qquad (32)$$

$$f_1 = e^{-2\alpha b};$$

$$f_2 = 1 + \frac{W^2 + h^2}{24}\alpha^2 + \left(\frac{W^2 h^2}{576} + \frac{W^4 + h^4}{1920}\right)\alpha^4 + \ldots;$$

$$f_3 = (1 + 0{,}043\, e^{-3\alpha b})/1{,}043,$$

где I_s — интенсивность перпендикулярно рассеянного света; A_1 — константа пропорциональности; I_0 — интенсивность падающего монохроматического света; b — расстояние от внутренней стенки до центра кюветы; α — коэффициент абсорбции раствора, равный

$$\alpha = \frac{1}{2b} \ln \frac{1}{T_a}$$

(T_a — пропускаемость абсорбирующего раствора на глубине в $2b$ *см*); W — эффективная ширина рассеивающего объема, видимого приемником; h — ширина первичного пучка, или глубина рассеивающего объема в направлении поперечного наблюдения.

В этой формуле фактор f_1 учитывает ослабление первичного и поперечно рассеянного света вследствие абсорбции, f_2 учитывает влияние на поправку размеров видимого рассеивающего объема и f_3 учитывает эффект понижения интенсивности отраженного первичного пучка с увеличением абсорбции. Путцей и Дори подчеркивают необходимость подбора малых размеров рассеивающего объема, чтобы уменьшить фактор f_2.

б) Поправка на флуоресценцию раствора

Для того чтобы проверить раствор на флуоресценцию, следует на пути рассеянного света ставить светофильтр, который пропускает длину волны, несколько большую, чем первичный свет, а рассеянный свет с такой же длиной волны, что у первичного, не пропускает или почти не пропускает. Тогда при отсутствии флуоресценции перпендикулярно рассеянный свет проходить через светофильтр не будет. При наличии флуоресценции интенсивность прошедшего через светофильтр света заметно возрастает.

Введение поправки на флуоресценцию раствора рассматривал Брайс [48].

в) Поправка на показатель преломления

При измерении абсолютной интенсивности рассеяния, когда сравнивают мутность раствора и эталона с сильно различающимися показателями преломления, следует вводить поправку, учитывающую уменьшение «видимого» фотометром пучка рассеянного света из-за преломления на границе раствор — среда (окружающая кювету). Херманс и

Левинсон [49] показали, что во всех случаях, когда наблюдаемый рассеивающий объем не выходит за границы рассеивающего объема, поправочный множитель на рассеянную интенсивность, независимо от формы кюветы, имеет следующий вид:

$$c_n^2 \cong \left(\frac{n_1}{n_2}\right)^2, \tag{33}$$

где n_1 и n_2 — показатели преломления эталона и раствора.

При этом должно соблюдаться условие, что путь рассеянного света в растворе много меньше пути этого луча от кюветы до щели приемника. Если кювета с раствором находится в термостате, заполненном жидкостью с тем же показателем преломления, что и у раствора, и расстояние между центром рассеяния и щелью приемника R сравнимо с расстоянием от рассеивающего объема до стенок термостата r, то $n^2 \cong 1$. В случае сравнимости этих расстояний применяется формула Карра и др. [50]:

$$c_n^2 = \left(\frac{n_1}{n_2}\right)^2 \left(\frac{\left[1 - \frac{r}{R}\frac{n_1 - 1}{n_1}\right]}{1 - \frac{r}{R}\frac{n_2 - 1}{n_2}}\right)^2. \tag{34}$$

г) Объемный поправочный множитель

Объемный поправочный множитель учитывает обратную зависимость рассеивающего объема, «видимого» приемником, от показателя преломления раствора. Карр и Зимм [50] дали формулу расчета этого поправочного множителя

$$c_v = \frac{\dfrac{n_1 l + \frac{r_1}{2}\left(\frac{a + l}{R - r}\right)}{n_1 l + r\left(\frac{a + l}{R - r}\right)}}{\dfrac{n_2 l + \frac{r}{2}\left(\frac{a + l}{R - r}\right)}{n_2 l + r\left(\frac{a + l}{R - r}\right)}}, \tag{35}$$

где n_1, n_2, r и R имеют те же значения, что и в формулах (33) и 34); a — ширина щели приемника; l — ширина кюветы, «видимая» приемником, помещенным у стенки кюветы.

Таблица 17

Фактор внутренней интерференции для полидисперсных полимеров, имеющих экспоненциальную функцию распределения [13]

$\frac{\Phi(45)}{\Phi(135)}$	$\frac{1000}{\Phi(90)}$	Отклонения для полидисперсных клубков							
	γ=∞	γ=10	γ=5	γ=2	γ=1	γ=0,5	γ=0,25	γ=0,111	γ=0,053
1,02	1014	0	0	0	0	0	0	0	0
1,04	1028	0	0	0	0	0	0	0	1
1,06	1042	0	0	0	0	0	0	0	1
1,08	1056	0	0	0	0	0	0	1	1
1,10	1070	0	0	1	1	1	1	1	2
1,12	1085	0	0	1	1	2	2	2	3
1,14	1099	0	0	1	2	2	3	3	4
1,16	1113	0	1	2	3	3	3	4	4
1,18	1128	1	1	2	3	4	5	5	5
1,20	1142	1	1	3	4	5	6	5	7
1,22	1157	1	2	4	5	6	7	7	7
1,24	1171	1	2	5	6	8	9	9	9
1,26	1186	2	3	5	7	9	10	11	11
1,28	1201	2	3	6	9	11	12	13	13
1,30	1215	2	4	7	10	12	14	14	15
1,32	1230	2	5	8	11	14	15	16	17
1,34	1245	3	5	10	13	16	17	19	19
1,36	1260	3	6	11	14	18	19	21	22
1,38	1275	4	7	12	16	20	22	23	24
1,40	1290	4	7	13	18	22	24	26	27
1,42	1305	4	8	15	20	24	27	28	29
1,44	1320	5	9	16	22	26	29	31	32
1,46	1335	5	10	17	23	28	32	34	35
1,48	1350	6	11	19	26	31	35	37	38
1,50	1366	6	11	21	28	34	38	40	41
1,52	1381	7	12	22	30	36	41	43	45
1,54	1397	8	13	24	32	39	44	47	48
1,56	1412	8	14	26	35	42	47	50	52
1,58	1428	9	15	28	37	45	50	54	56
1,60	1444	9	16	29	40	48	54	58	60
1,62	1460	10	18	31	43	51	58	62	64
1,64	1476	11	19	33	45	55	61	66	68
1,66	1492	11	20	35	48	58	65	70	72
1,68	1508	12	22	38	51	62	69	74	76
1,70	1524	13	22	40	54	66	73	79	81
1,72	1540	13	23	42	57	69	78	83	86
1,74	1557	14	25	44	60	73	82	88	91
1,76	1573	15	26	47	63	77	86	93	95
1,78	1590	16	27	49	67	81	91	98	101
1,80	1607	16	29	52	70	85	96	103	106
1,82	1624	17	30	54	74	90	101	108	111
1,84	1641	18	32	57	77	94	106	113	117
1,86	1658	19	33	60	81	99	111	119	123
1,88	1675	20	35	62	85	103	116	125	129
1,90	1693	21	36	65	89	108	122	131	135
1,92	1710	22	38	68	93	113	127	137	141
1,94	1728	23	39	71	97	118	133	143	147
1,96	1746	23	41	74	101	123	139	149	154
1,98	1763	24	43	77	105	129	145	156	161
2,00	1781	25	45	80	109	134	151	162	168
2,02	1799	26	46	83	114	140	157	169	175
2,04	1818	27	48	87	119	145	164	176	182
2,06	1836	28	50	90	123	151	170	183	189
2,08	1855	30	52	94	128	157	177	191	197
2,10	1874	30	53	97	133	163	184	198	205

Ф (45) / Ф (135)	1000 / Ф (90)	Отклонения для полидисперсных клубков							
	γ=∞	γ=10	γ=5	γ=2	γ=1	γ=0,5	γ=0,25	γ=0,111	γ=0,053
2,12	1892	33	555	101	138	169	191	206	213
2,14	1911	33	57	104	143	176	198	214	221
2,16	1931	34	59	108	148	182	206	222	230
2,18	1950	35	62	112	153	189	214	230	238
2,20	1969	36	63	115	159	196	221	239	247
2,22	1989	37	66	120	164	203	229	247	256
2,24	2009	38	68	123	170	210	237	256	265
2,26	2029	40	70	128	176	217	246	265	275
2,28	2049	41	72	132	182	225	254	275	284
2,30	2069	42	74	136	188	232	263	284	294
2,32	2090	43	77	140	194	240	272	294	304
2,34	2111	45	79	145	200	248	281	304	315
2,36	2131	46	81	149	206	256	290	314	325
2,38	2152	47	84	154	213	264	300	325	336
2,40	2174	49	86	158	219	272	310	335	347
2,42	2195	50	88	163	226	281	320	346	359
2,44	2217	51	91	168	233	290	330	358	370
2,46	2239	53	94	173	241	299	340	369	382
2,48	2260	54	96	178	248	308	351	381	395
2,50	2283	56	99	183	255	318	362	392	407
2,52	2305	57	102	188	263	327	373	405	420
2,54	2328	59	104	194	270	337	385	417	433
2,56	2351	60	107	199	278	347	396	430	446
2,58	2374	62	110	205	286	358	408	443	460
2,60	2397	64	113	210	294	368	420	457	474
2,62	2420	65	116	216	303	379	433	470	488
2,64	2444	67	119	222	311	390	446	485	503
2,66	2468	69	122	228	320	401	459	499	518
2,68	2492	70	125	234	329	412	472	514	533
2,70	2517	72	128	240	338	424	486	528	549
2,72	2542	74	131	246	347	436	499	544	565
2,74	2566	75	135	253	356	448	514	560	581
2,76	2592	77	138	259	366	460	528	576	598
2,78	2617	79	141	266	376	473	543	592	615
2,80	2643	81	145	273	386	486	559	609	633
2,82	2669	83	148	279	396	499	574	626	651
2,84	2695	85	152	287	406	513	590	644	670
2,86	2722	87	155	294	417	527	606	662	689
2,88	2749	89	159	301	428	541	623	680	708
2,90	2776	91	163	309	439	555	640	700	728
2,92	2803	93	166	316	450	570	657	719	748
2,94	2831	95	170	324	461	585	675	739	769
2,96	2859	97	174	332	473	601	694	759	790
2,98	2887	99	178	340	485	616	712	779	811
3,00	2916	102	183	348	498	633	732	801	834
3,02	2945	104	187	357	510	649	751	822	856
3,04	2974	106	191	365	523	666	771	845	880
3,06	3004	108	195	374	536	683	792	868	904
3,08	3034	111	200	383	549	701	812	891	928
3,10	3064	113	204	392	563	719	834	915	954
3,12	3095	115	209	401	577	737	856	939	979
3,14	3126	118	213	411	591	756	878	965	1006
3,16	3157	121	218	421	606	776	901	990	1033
3,18	3189	123	223	430	621	795	925	1016	1060
3,20	3221	126	228	441	636	816	949	1044	1089
3,22	3254	128	233	451	651	836	973	1071	1118
3,24	3287	131	238	461	667	858	999	1099	1147
3,26	3320	134	243	472	684	879	1025	1129	1178

$\frac{\Phi(45)}{\Phi(135)}$	$\frac{1000}{\Phi(90)}$	Отклонения для полидисперсных клубков							
	$\gamma=\infty$	$\gamma=10$	$\gamma=5$	$\gamma=2$	$\gamma=1$	$\gamma=0,5$	$\gamma=0,25$	$\gamma=0,111$	$\gamma=0,053$
3,28	3354	137	249	483	700	901	1051	1158	1209
3,30	3388	140	254	494	718	924	1079	1189	1241
3,32	3423	143	259	505	735	947	1106	1220	1274
3,34	3458	146	265	517	752	971	1135	1252	1308
3,36	3493	149	271	529	771	995	1164	1285	1343
3,38	3529	152	277	541	789	1020	1194	1319	1378
3,40	3565	155	283	554	808	1046	1225	1353	1415
3,42	3602	159	289	566	827	1072	1256	1388	1452
3,44	3640	162	296	580	848	1099	1289	1425	1491
3,46	3678	165	302	593	868	1126	1321	1462	1530
3,48	3716	169	308	607	889	1154	1356	1500	1570
3,50	3755	172	315	620	910	1183	1390	1539	1611
3,52	3795	176	322	634	932	1213	1426	1580	1654
3,54	3835	180	329	649	954	1243	1462	1621	1698
3,56	3876	183	336	663	977	1274	1500	1663	1742
3,58	3917	187	343	679	1000	1306	1539	1707	1789
3,60	3959	191	350	694	1024	1338	1578	1752	1836
3,62	4001	195	358	710	1049	1372	1619	1798	1885
3,64	4044	199	366	726	1074	1406	1660	1845	1934
3,66	4088	204	374	743	1100	1441	1704	1894	1986
3,68	4132	207	382	760	1126	1477	1747	1943	2038
3,70	4177	212	391	778	1153	1514	1792	1995	2093
3,72	4223	216	399	795	1181	1552	1839	2047	2148
3,74	4269	221	407	814	1210	1591	1886	2101	2205
3,76	4317	225	416	832	1238	1631	1935	2157	2264
3,78	4364	231	425	852	1268	1672	1985	2214	2325
3,80	4413	235	435	871	1299	1714	2037	2272	2387
3,82	4462	241	444	891	1331	1758	2089	2333	2452
3,84	4513	245	454	912	1363	1802	2144	2395	2517
3,86	4564	251	464	933	1396	1848	2200	2459	2586
3,88	4616	256	474	954	1430	1894	2258	2525	2655
3,90	4669	262	484	977	1465	1943	2318	2593	2727
3,92	4723	268	494	1000	1500	1993	2378	2662	2801
3,94	4777	273	506	1023	1538	2044	2442	2735	2878
3,96	4833	279	517	1047	1575	2096	2506	2808	2956
4,98	4890	285	528	1071	1614	2150	2572	2885	3037
4,00	4980	291	540	1096	1653	2205	2640	2963	3121

Таблица 18

Средние размеры полидисперсных клубков

Ф (45) / Ф (135)	$(1000/\lambda)\cdot(\overline{L_w^2})^{1/2}$								
	$\gamma=\infty$	$\gamma=10$	$\gamma=5$	$\gamma=2$	$\gamma=1$	$\gamma=0,5$	$\gamma=0,25$	$\gamma=0,111$	$\gamma=0,053$
1,02	57	54	52	49	46	44	42	41	40
1,04	80	77	74	70	66	62	60	59	58
1,06	98	94	91	85	81	77	74	72	71
1,08	113	108	105	99	93	89	86	84	83
1,10	126	121	117	111	105	100	96	94	93
1,12	138	133	129	121	115	110	106	103	102
1,14	149	143	139	131	124	119	114	112	111
1,16	159	153	149	140	133	127	123	120	118
1,18	168	163	158	149	142	135	131	127	126
1,20	177	171	167	157	150	143	138	135	133
1,22	186	180	175	165	157	150	145	142	140
1,24	194	188	183	173	165	158	152	149	147
1,26	202	195	190	180	172	164	159	155	154
1,28	209	203	197	187	179	171	166	162	160
1,30	216	210	204	194	185	178	172	168	166
1,35	233	227	221	210	201	193	187	183	181
1,40	249	242	237	226	216	208	202	198	196
1,45	264	257	252	241	231	222	216	211	209
1,50	278	271	266	255	245	236	229	225	223
1,55	292	285	279	268	258	249	242	238	236
1,60	304	298	292	281	271	262	255	251	248
1,65	317	310	305	294	284	275	268	263	261
1,70	329	323	317	307	297	287	280	275	273
1,75	340	335	329	319	309	300	293	288	285
1,80	352	346	341	331	321	312	305	300	297
1,85	363	357	353	343	333	324	317	312	309
1,90	373	368	364	354	345	336	329	324	321
1,95	384	379	375	366	357	348	341	336	333
2,00	395	390	386	377	368	359	353	348	345
2,10	415	411	408	400	391	383	376	372	369
2,20	435	432	429	422	414	406	400	395	393
2,30	454	452	450	444	437	430	424	420	418
2,40	474	472	471	466	460	454	448	444	442
2,50	493	493	492	488	484	478	473	469	467
2,60	512	513	513	511	507	502	498	495	493
2,70	531	533	534	533	531	527	524	521	519
2,80	550	553	555	556	555	553	550	548	547
2,90	570	574	576	579	580	579	578	576	575
3,00	589	595	598	603	606	606	606	605	604
3,10	609	616	620	627	632	634	635	635	635
3,20	629	637	643	652	659	663	665	666	666
3,30	650	659	666	678	687	693	697	699	699
3,40	671	682	690	705	716	725	730	733	734
3,50	693	706	715	732	746	757	765	769	771
3,60	716	730	740	761	778	792	801	807	810
3,70	739	755	767	791	811	828	840	848	851
3,80	764	781	795	823	846	867	881	891	895
3,90	789	809	824	856	883	908	925	937	942
4,00	816	838	855	891	923	951	972	986	993

Литература

1. Rayleigh. Phil. Mag., **41**, 107 (1871); **41**, 274 (1871); Proc. Roy. Soc.. **94**, 453 (1918).
2. A. Einstein. Ann. Physik, **33**, 1275 (1910).
3. P. Debye. J. Appl. Phys., **15**, 338 (1944); J. Phys. Coll. Chem., **51**, 18 (1947).
4. P. J. Flory. J. Chem. Phys., **10**, 51 (1942); M. L. Huggins. Ann. N. Y. Acad. Sciences, **43**, 1 (1942); W. G. McMillan, J. E. Mayer. J. Chem. Phys., **13**, 276 (1945).
5. Н. З. Фаттахов, В. Н. Цветков, О. В. Каллистов. ЖЭТФ, **26**, 351 (1954).
6. P. J. Flory. Principles of Polymer Chemistry. New York, 1953.
7. A. M. Bueche. J. Am. Chem. Soc., **71**, 1452 (1949).
8. P. M. Doty, R. F. Steiner. J. Chem. Phys., **18**, 1211 (1950).
9. B. H. Zimm. J. Chem. Phys., **16**, 1093, 1099 (1948).
10. J. Hengstenberg. Makromol. Chem., **6**, 127 (1951).
11. P. Munk, J. Nyvlt. J. Chem. Listy, **53**, 537 (1959).
12. H. Benoit. J. Polymer Science, **11**, 507 (1953); H. Benoit, M. Holzer, P. M. Doty. J. Phys. Chem., **58**, 635 (1954).
13. W. H. Beattie, C. Booth. J. Polymer Science, **44**, 81 (1960).
14. B. H. Bondy, R. F. Boyer. Styrene, its Polymers, Copolymers and Derivates. New York, 1952.
15. F. W. Billmeyer, W. H. Stockmayer. J. Polymer Science, **5**, 121 (1950).
16. A. Peterlin. Makromol. Chem., **9**, 244 (1952).
17. R. A. Stacey. Light Scattering in Physical Chemistry, Batterworth. London, 1956.
18. H. Mark, E. Broda. Zeit. Phys. Chem., **A 180**, 392 (1937).
19. H. G. Fendler, H. A. Stuart. Makromol. Chem., **21**, 193 (1956).
20. D. A. Goring, P. Johnson. J. Chem. Soc., **1952**, 33; M. M. Huque, J. Jaworzyn, D. A. Goring. J. Polymer Science, **39**, 9 (1959).
21. H. J. L. Trap, I. I. Hermans. Recueil, **73**, 167 (1954).
22. R. Chiang. J. Polymer Science, **36**, 98 (1959).
23. G. V. Schulz, H.-J. Cantow, G. Meyerhoff. J. Polymer Science, **10**, 79 (1952).
24. M. J. Kronman, S. N. Timascheff. J. Polymer Science, **40**, 573 (1959).
25. C. D. Thurmond. J. Polymer Science, **8**, 607 (1952).
26. J. T. Edsall и др. J. Am. Chem. Soc., **72**, 46 (1950).
27. C. J. Carr, B. H. Zimm. J. Chem. Phys., **18**, 1616 (1950).
28. B. A. Brice, M. Halwer, R. Speiser. J. Opt. Soc. Amer., **40**, 768 (1950).
29. P. Doty, R. F. Steiner. J. Chem. Phys, **18**, 1218 (1950).
30. A. Oth, J. Oth, V. Desroeux. J. Polymer Science, **10**, 551 (1953).
31. W. H. Martin, S. Scheman. J. Phys. Chem., **27**, 558 (1922).
32. G. de Vaucouleurs. Compt. rend., **229**, 35 (1950).
33. B. H. Zimm. J. Polymer Science, **10**, 351 (1953).
34. R. F. Steiner, P. Doty. J. Am. Chem. Soc., **68**, 159 (1946).
35. H.-J. Cantow. Simposio Internationale di Chimica Macromolecolare. Spoleto — Roma, 1955, p. 504.
36. Э. В. Фрисман, К. Киселева. ДАН СССР, **74**, 221 (1950).
37. B. A. Brice, M. Halwer, R. Speiser. J. Opt. Soc. Am., **40**, 770 (1950).
38. В. Е. Эскин. ЖТФ, **28**, 1459 (1958).
39. H.-J. Cantow. Dechema Monographien, **27**, 128 (1956).
40. P. Debye. J. Appl. Phys., **17**, 392 (1946).
41. F. W. Billmeyer, C. B. de Than. J. Am. Chem. Soc., **77**, 4763 (1955).
42. W. F. H. M. Mommaertes. J. Colloid. Science, **7**, 21 (1952).
43. L. P. Witnauer, H. I. Scherr. Rev. Sci. Instr., **23**, 99 (1952).
44. E. F. Casassa, S. Katz. J. Polymer Science, **14**, 385 (1954).
45. O. A. Trementozzi. J. Polymer Science, **23**, 892 (1957).
46. T. Kobayaschi, A. Chitale, H. P. Frank. J. Polymer Science, **24**, 156 (1957).
47. P. Putzeys, E. Dory. Ann. Soc. Scient. de Bruxelles, **60**, 37 (1940).
48. B. A. Brice, G. C. Nutting, M. Halwer. J. Am. Chem. Soc., **75**, 824 (1953).
49. I. I. Hermans, S. Levinson. J. Ont. Soc. Am., **41**, 460 (1951).
50. C. J. Carr, B. H. Zimm. J. Chem. Phys., **18**, 1616 (1950).

Глава IV

МЕТОД ДИФФУЗИИ

В растворе с неоднородной концентрацией всегда происходит перемещение молекул растворенного вещества в направлении от большей концентрации к меньшей. Это явление носит название диффузии. Перепад концентрации характеризуется величиной градиента концентрации $\frac{\partial c}{\partial x}$, т. е. изменением концентрации на отрезке ∂x. Скорость диффузии $\frac{\partial c}{\partial t}$, как показал Винер [1], пропорциональна градиенту концентрации

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(D\frac{\partial c}{\partial x}\right), \tag{1}$$

где D — коэффициент диффузии в *см²/сек*.

Величина коэффициента диффузии зависит от величины и формы макромолекулы в растворе. Эта зависимость найдена Эйнштейном и выражается через коэффициент поступательного трения f_D диффундирующей молекулы [2]:

$$D = \frac{RT}{f_D}, \tag{2}$$

где R — газовая постоянная; T — абсолютная температура.

Поскольку количественного соотношения между коэффициентом поступательного трения и молекулярным весом молекул полимера нет, измерение коэффициента диффузии не дает возможности непосредственно находить молекулярный вес. Это возможно только при сочетании измерения коэффициента диффузии с другими методами, основанными на изучении гидродинамических свойств макромолекул в растворе, например, с измерением седиментации в ультрацентрифуге (см. гл. V) или вязкости [9].

Методы измерения коэффициента диффузии основаны на измерении скорости размывания границы между раствором исследуемого вещества (с концентрацией c_0) и растворителем.

Распределение градиента концентрации в направлении, перпендикулярном границе, описывается следующим уравнением [1]:

$$\frac{dc}{dx} = \frac{c_0}{\sqrt{4\pi Dt}}e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \tag{3}$$

(где c_0 — концентрация раствора в *г/см³*; t — время от начала диффузии в сек.; x — расстояние рассматриваемого градиента от границы), т. е. распределение градиента концентрации имеет вид гауссовой кривой с максимумом на границе между раствором и растворителем

Это уравнение было найдено Винером путем интегрирования уравнения (1) при следующих допущениях:

1) коэффициент диффузии не зависит от концентрации вещества в растворе;

2) вещество однородно относительно коэффициента диффузии, т. е. молекулы диффундирующего вещества однородны по величине и по форме (например, монодисперсный полимер);

3) в начальный момент времени граница между раствором и растворителем бесконечно тонкая;

4) исследуемый столб жидкости настолько велик, что градиент концентрации пренебрежимо мал вдали от границы.

Третий и четвертый пункты при правильной постановке эксперимента практически выполняются. Зависимость коэффициента диффузии от концентрации и полидисперсности полимера должна приниматься во внимание. Зависимость от концентрации является результатом отклонения термодинамических свойств растворов полимеров от свойств идеальных растворов и отклонения формы макромолекулы в растворе от сферической. Анализ [3—5] обоих факторов приводит к уравнению

$$D_c = \frac{RT}{f_D} \frac{[1 + (2A_2M)RT]c}{1 + k \cdot c}, \quad (4)$$

где D_c — коэффициент диффузии при концентрации c; A_2 — второй вириальный коэффициент (см. гл. III); k — эмпирическая константа, зависящая от гидродинамических свойств раствора.

Однако опыт показывает [6, 7], что значения коэффициента диффузии достаточно хорошо экстраполируются на нулевую концентрацию по уравнению

$$D_c = D_0(1 + k_D \cdot c), \quad (5)$$

где D_0 — коэффициент диффузии при нулевой концентрации; k_D — эмпирический коэффициент, постоянный для полимера в данном растворителе.

Обычно эксперимент ставят таким образом, что между раствором полимера с концентраций c_0 и чистым растворителем в начальный момент времени создается возможно более тонкая граница. На рис. 69 показано интегральное изменение концентрации (*а*) и соответствующее изменение градиента концентрации (*б*) в некий момент времени t от начала диффузии. В основе расчета коэффициента диффузии лежит анализ градиентных кривых, снятых через определенные промежутки времени t от начала диффузии. Количественное выражение этих кривых дается формулой Винера (3).

Для регистрации экспериментальных результатов пользуются оптическими методами, которые дают кривые градиента показателя преломления $\frac{dn}{dx}$ вдоль направления диффузии. Для концентраций, при которых обычно делаются измерения ($\leqslant 0{,}5$ *г/100 мл*), градиент показателя преломления прямо пропорционален градиенту концентрации:

$$\frac{dn}{dx} = \mathrm{const}\,\frac{dc}{dx}$$

и

$$c_0 = \mathrm{const}\,(n_1 - n_0),$$

где n_0 и n_1 — показатели преломления растворителя и раствора, соответственно.

Поэтому для экспериментальных кривых уравнение Винера следует написать в следующем виде:

$$\frac{dn}{dx} = \frac{n_1 - n_0}{\sqrt{4\pi Dt}}\, e^{-\frac{x^2}{4Dt}}. \quad (6)$$

Таким образом, градиентная кривая (рис. 70) представляет собой кривую Гаусса с площадью $A = n_1 - n_0$. Максимум этой кривой (максимальный градиент) соответствует середине границы. Обычно в каждом эксперименте снимают 5—6 градиентных кривых, соответствующих разным временам с начала эксперимента.

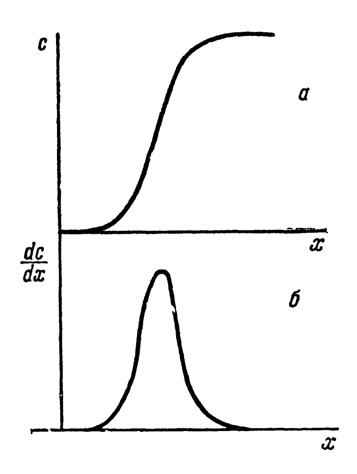


Рис. 69. Кривые распределения концентрации около границы между раствором и растворителем

а — интегральная кривая; *б* — градиентная кривая

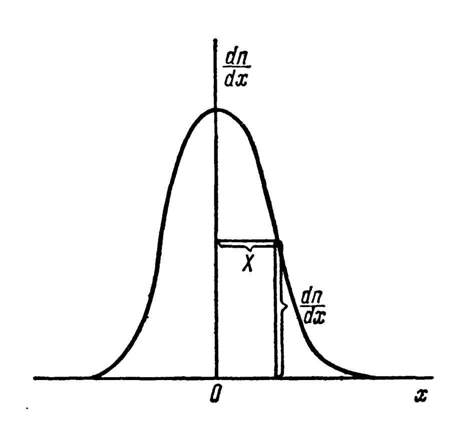


Рис. 70. Экспериментальная градиентная кривая

Для расчета величины коэффициента диффузии существует несколько методов, основанных на статистическом анализе экспериментальной кривой.

1. МЕТОДЫ РАСЧЕТА КОЭФФИЦИЕНТА ДИФФУЗИИ

а) Метод максимальной ординаты

Очевидно из условия для максимальной ординаты кривой ($x=0$) следует наиболее простой метод расчета:

$$\left(\frac{dc}{dx}\right)_{\max} = \frac{A}{2\sqrt{\pi D t}}, \tag{7}$$

$$D_A = \frac{A^2}{4\pi t \left(\frac{dc}{dx}\right)^2_{\max}}. \tag{8}$$

Площадь под градиентной кривой (или момент нулевого порядка m_0) находят как сумму ординат через каждое единичное деление абсциссы:

$$A = m_0 = \sum_0^{\infty} \left(\frac{dn}{dx}\right)_i. \tag{9}$$

Значения A и $\left(\frac{dn}{dx}\right)_{\max}$ подставляют в уравнение (8) и находят величину D_A.

График зависимости $\left(\frac{A}{\left(\frac{dn}{dx}\right)_{max}}\right)^2$ от времени представляет собой прямую, проходящую через начало координат. Если в начальный момент времени граница была несколько размытой, то из этого графика можно найти истинное время начала диффузии.

Чтобы привести коэффициент диффузии к стандартным условиям, его надо умножить на фактор K, учитывающий 1) поправку на температуру опыта $\frac{T_{20^\circ}}{T_{\text{эксп}}}$ и 2) поправку на изменение вязкости раствора с температурой $\frac{\eta_{\text{раств. эксп}}}{\eta_{\text{раств. }20^\circ}}$:

$$K = \frac{T_{20^\circ}}{T_{\text{эксп}}} \; \frac{\eta_{\text{раств. эксп}}}{\eta_{\text{раств. }20^\circ}} . \qquad (10)$$

б) Метод моментов

Средний квадрат отклонения частиц от центра тяжести, или квадрат стандартного отклонения экспериментальной градиентной кривой, $\sigma^2 = 2Dt$, находят из моментов кривой распределения

$$\sigma^2 = \frac{m_2}{m_0} . \qquad (11)$$

Нулевой момент m_0 (площадь под кривой) рассчитывается так же, как описано в предыдущем методе; момент второго порядка относительно центра тяжести распределения находят из уравнения

$$m_2' = \sum_i x^2 \frac{dn}{dx} . \qquad (12)$$

Для удобства расчета обычно систему координат выбирают таким образом, чтобы начало координат экспериментальной кривой не совпадало с центром тяжести распределения (для симметричной градиентной кривой — с максимальной ординатой), определяют момент первого порядка m_1 и второго порядка m_2 относительно начала координат, выбранного у края кривой, и по формуле $m_2' = m_2 - \frac{m_1^2}{m_0}$ рассчитывают момент второго порядка относительно центра тяжести распределения:

$$\sigma^2 = 2Dt = \frac{m_2'}{m_0} = \left(\frac{m_2}{m_0} - \frac{m_1^2}{m_0^2}\right) . \qquad (13)$$

На графике откладывают σ^2 как функцию времени для 5—6 кривых одного опыта, и из наклона кривой находят D. Рассчитанный этим методом коэффициент диффузии для полидисперсного полимера имеет значение средневесового коэффициента диффузии.

Можно рассчитать коэффициент диффузии и из комбинации моментов высших порядков, однако при расчете моментов высших порядков влияние ошибок эксперимента обычно возрастает.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

а) Диффузионные кюветы

Из условий уравнения Винера следует, что в начальный момент времени граница между раствором и растворителем должна быть бесконечно тонкой. Это условие выполнить не просто, и оно, собственно, и определяет выбор конструкции кюветы.

Наиболее простой кюветой является U-образная стеклянная кювета [8], в которую заливается более легкая жидкость, например растворитель, и затем медленно через воронку подслаивается более тяжелая жидкость (раствор) до тех пор, пока граница не появится в поле зрения

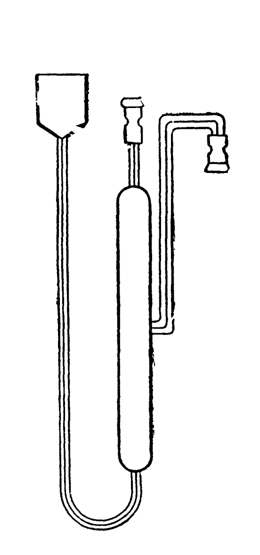


Рис. 71. Стеклянная кювета с боковым отводом [8]

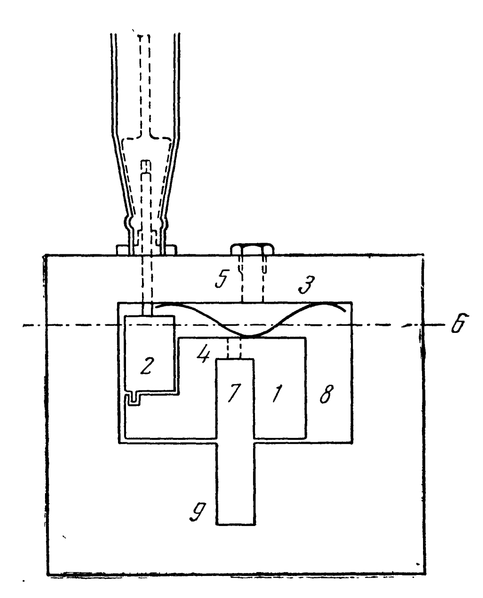


Рис. 72. Кювета Классона [12]

регистрирующей системы. Недостатком такого типа кювет является то, что за время подслаивания (до 1 часа) граница успевает размыться.

Более удачный вариант стеклянной U-образной кюветы изображен на рис. 71 [8]. В этой кювете границу можно получить менее размытой, засасывая размытую часть границы в тонкий капилляр, расположенный на том уровне, на котором ведется наблюдение. Раствор медленно подслаивают, как и в описанной выше кювете. Когда граница доходит до уровня, на котором расположен капилляр, размывшаяся часть границы засасывается в капилляр. После этого кран на капилляре закрывают и с этого момента ведут отсчет времени диффузии [9, 10, 14—16].

Стеклянные кюветы вообще удобны при работе с органическими растворителями, так как смазка в них применяется только на кранах, расположенных достаточно далеко от наблюдаемой части кюветы. Кроме того, краны, в случае необходимости, можно заменять трубочками, резиновыми или политеновыми, с зажимами.

Другой тип кювет, конструктивно более сложных,— это металлические кюветы с подвижной перегородкой между раствором и растворителем и кюветы, у которых ячейки для раствора и растворителя помещаются в разных блоках, а граница образуется путем совмещения этих блоков [11].

Классон [12] описал металлическую кювету (рис. 72), которая может быть использована для водных и органических растворителей.

Стальную пластинку 10-миллиметровой толщины при помощи рамок и винтов зажимают между двумя стеклянными дисками. Блок *1* передвигается эксцентриком *2*, скользя между двумя стеклянными окнами. Ко дну кюветы он прижимается пружиной *3*. Сначала через отверстия *4* и *5* заполняют нижнюю часть кюветы более тяжелой жидкостью (раствором). Затем блок *1* медленно передвигается так, чтобы закрыть нижнюю часть кюветы, и кювету заполняют до уровня *6* более легкой жидкостью (растворителем), отверстие *5* закрывают винтовой пробкой. Кювету помещают в термостат, и как только блок *1* будет передвинут в положение, изображенное на рис. 72, начинается диффузия. Чтобы предотвратить утечку растворителя из верхней части *7*, растворителем заливают и объем *8* между блоком и корпусом. Поэтому никакой смазки блока *1* не требуется. В такой кювете удается получить весьма резкую границу между раствором и растворителем. Если сделать в блоках *1* и *9* по несколько пар отверстий, то можно одновременно проводить несколько измерений (с одним и тем же растворителем).

Мейергофф [13] предложил конструкцию кюветы, которая тоже работает без смазки. Общий вид кюветы показан на рис. 73.

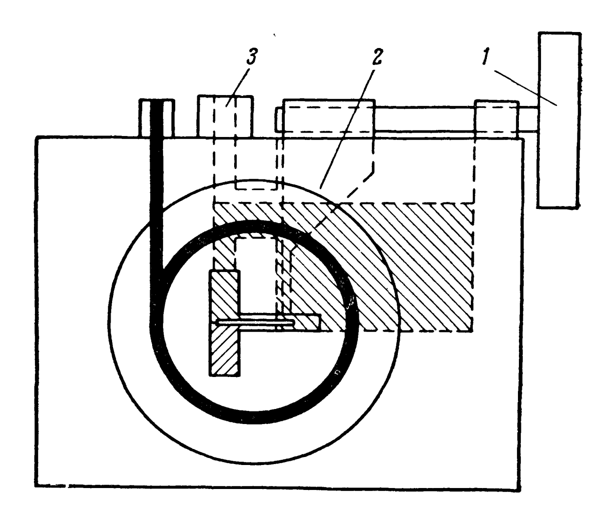


Рис. 73. Кювета Мейергоффа [13]

Вращением колеса *1* приводят в движение металлический блок *2*, который соединяется при помощи маленькой шайбы с подвижной перегородкой. Для перегородки смазка не нужна, так как по обе стороны перегородки (в кювете и на подвижной стороне) находится растворитель, причем гидростатическое давление по обе стороны перегородки одинаково. Это достигается тем, что отверстие для загрузки кюветы (*3*) и пространство над подвижной стороной соединены каналом. Растворителя наливают столько (заштрихованная часть), чтобы его мениск приходился на это отверстие. (Крышка над пространством на подвижной части, которая предотвращает испарение растворителя, на рисунке показана только наполовину.) По бокам кюветы зажаты стеклянные или кварцевые шайбы для наблюдения за ходом диффузии. На рисунке показан тонкий круг — края этой шайбы. Чтобы между шайбой и стенками кюветы не надо было применять смазку, вокруг самой кюветы и задвижки сделан желоб глубиной 2 *мм*. Его через отверстие заливают ртутью. Таким образом, ртуть находится между хорошо пришлифован-

ными стенками кюветы и стеклянной шайбой. Кювету следует делать из неамальгирующегося материала (никель, нержавеющая сталь).

При измерении коэффициента диффузии следует особое внимание уделить термостатированию кюветы. Термостат, позволяющий поддерживать постоянство температуры с большой точностью ($\pm 0{,}001°C$), описан Бреслером и Финогеновым [21].

б) Оптические методы регистрации

Шкальный метод Ламма [8]

Шкальный метод Ламма основан на пропорциональности между градиентами показателя преломления и концентрации:

$$\frac{dc}{dx} = a\frac{dn}{dx}.$$

Как показывает опыт, это условие всегда соблюдается для низких концентраций. При прохождении луча через область с неоднородным показателем преломления луч отклоняется подобно тому, как он отклонялся бы при преломлении призмой. При этом угол отклонения пропорционален величине градиента показателя преломления. На рис. 74 дана схема прибора.

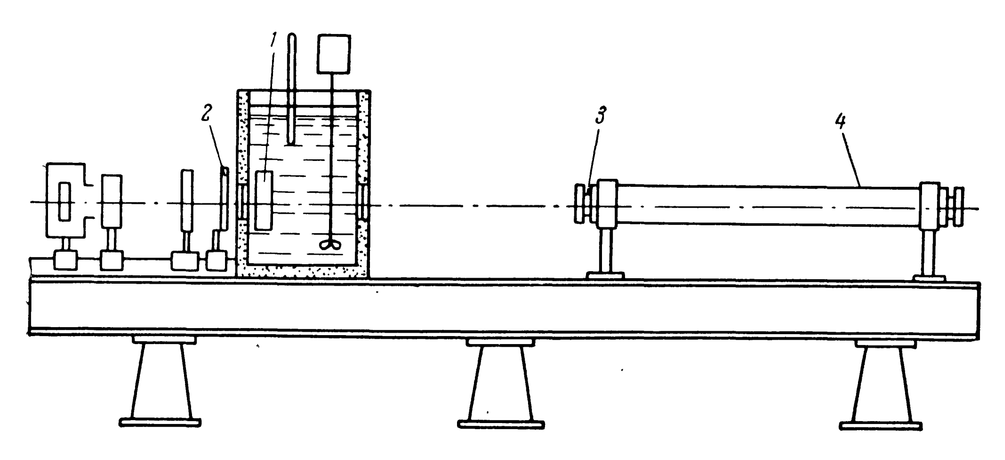


Рис. 74. Схема оптической установки Ламма [8]

Диффузионную кювету *1* с переменным градиентом концентрации $\frac{dc}{dx}$ (на границе между раствором и растворителем) помещают на пути параллельного пучка света. Перед кюветой расположена микрометрическая шкала *2*. Деления шкалы фокусируются длиннофокусной линзой с малой апертурой (*3*) на фотографической пластинке *4*. При отсутствии градиента в начальный момент диффузии, когда граница между раствором и растворителем бесконечно тонкая, луч, проходя через кювету, не преломляется и в фокальной плоскости линзы *3* будет неискаженное изображение шкалы (рис. 75, *б*). По мере прохождения диффузии граница расширяется и участок границы между нулевыми градиентами концентраций будет преломлять луч таким образом, что в фокальной плоскости линзы (на фотографической пластинке) появится изображение шкалы со смещенными штрихами (рис. 75, *а*). Смещение положения штриха на фотографической пластинке по отношению к его

положению в начальный момент диффузии (z) пропорционально фотографическому увеличению шкалы (G), расстоянию между шкалой и серединой кюветы ($в$), ширине кюветы (a) и градиенту показателя преломления, или градиенту концентрации в данном месте кюветы:

$$z = Gba \frac{dn}{dx} \cdot \qquad (14)$$

Применение длиннофокусной линзы позволяет получать более четкое изображение штрихов на фотопластинке, так как изображение штриха охватывает меньший участок раствора. На контрольном снимке, сделанном через чистый растворитель, и на рабочих снимках шкалы измеряют при помощи микрокомпаратора положение штрихов относительно какого-нибудь выбранного штриха на том участке, где нет градиента концентрации. Затем вычисляют отклонение положения штриха от исходного и по отклонению строят кривую изменения градиента концентрации вдоль кюветы, как показано на рис. 75.

Рис. 75. Шкальный метод Ламма [8]

При анализе кривой (при расчете моментов и максимальной ординаты) следует учитывать фактор фотографического увеличения шкалы

$$F = \frac{l - b}{lG},$$

где l — расстояние между шкалой и линзой.

Метод Ламма достаточно точен для обычных измерений, но обработка данных, полученных этим методом, довольно трудоемка. Можно получить сразу градиентную кривую на фотопластинке, используя другие методы.

Метод Фильпота [19]

На рис. 76 приведена оптическая схема метода.

Изображение источника света *1* фокусируется конденсорной линзой *2* на кювету *3*. Прямоугольный экран *4*, верхний край которого гладкий горизонтальный, фокусируется сферическими линзами *5* и *6* на второй экран *7*, который наклонен под углом к *4*. Цилиндрическая линза *8* с вертикальной осью фокусирует *7* на фотографическую пластинку в плоскости, перпендикулярной своей оси. В плоскости, параллельной оси, она пропускает луч без изменения. Изображение кюветы фокусируется в этой плоскости линзой *6* на фотографическую пластинку *9*. Диагональный край пластинки *7* закрывает свет, отклоненный вверх, с одной стороны и не закрывает с другой, поэтому граница между освещенной и неосвещенной областями отклоняется в сторону пропорционально отклонению луча вверх.

Цилиндрическая линза *8* фокусирует луч, отклоненный в сторону, на фотопластинку, в то время как кювета сфокусирована вертикально.

Граница между освещенной и неосвещенной областями соответствует градиентной кривой, так как отклонение вверх на *7* и, следовательно, в сторону на фотографическую пластинку *9* пропорционально градиенту показателя преломления (и концентрации). Резкость изображения возрастает, как показывает опыт, с увеличением яркости источника света и времени экспозиции. Для монохроматического света резкость изображения больше, чем для не монохроматического.

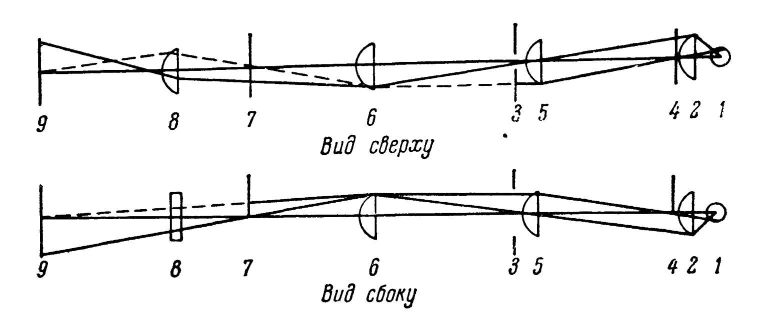


Рис. 76. Схема оптического метода Фильпота [19]

Для измерения положения максимума (например, для седиментационных кривых) метод Фильпота вполне пригоден. Для более точных измерений, когда нужно исследовать точно форму кривой, этот метод столь же трудоемок, как шкальный метод.

Метод Свенссона [20]

На рис. 77 показана оптическая схема метода Свенссона.

От осветителя (горизонтально расположенная лампа ПРК-2) пучок света фокусируется конденсором на горизонтальную щель *1*, затем объектив *2* направляет параллельный пучок света на кювету *4* с исследуемым раствором, за которой стоит второй объектив на двойном фокусном расстоянии от первой щели и фокусирует изображение этой щели на второй, наклонной, щели *3*. За наклонной щелью стоит проекционный объектив, который фокусирует изображение кюветы на матовый экран *6* (или фотопластинку). Между проекционным объективом и экраном помещена цилиндрическая линза *5* так, чтобы ее ось была вертикальна. Назначение цилиндрической линзы — исправление дефектов в фокусировке изображения кюветы, возникающих из-за преломления вблизи границы раздела лучей. Кювета равномерно освещена параллельным пучком света. Если показатель преломления содержимого кюветы однороден, то изображение горизонтальной щели пройдет через наклонную щель и на экране будет изображение кюветы.

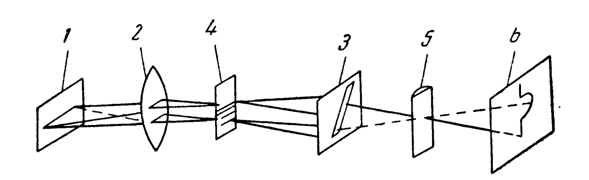


Рис. 77. Схема оптического метода Свенссона [20]

Если на пути пучка света есть градиент показателя преломления, который, как призма, отклоняет проходящие через него лучи света, то

в этом месте изображение горизонтальной щели сместится и через наклонную щель пройдет выше (или ниже) оптической оси, получив при этом смещение вправо или влево на расстояние, определяемое углом наклона щели (рис. 77). (Если бы не было наклонной щели, изображение кюветы не зависело бы от наличия градиента.)

Чем резче граница и чем больше наклон щели, тем более острый максимум получается на градиентной кривой. Высота максимума пропорциональна величине $\frac{dn}{dx}$ и $\operatorname{tg} \vartheta$ (где ϑ — угол наклона щели). Иногда щель заменяют нитью.

Интерференционный метод [22, 23]

Если диффундирующая граница *1* помещена на пути сходящегося пучка света от линзы *4* (рис. 78), то луч, прошедший через границу, отклоняется на величину, пропорциональную градиенту показателя преломления, и изображение горизонтальной щели *2* распространяется по прямоугольнику на фокальной плоскости *3*. Верхний край этого прямоугольника образуется лучами, прошедшими без преломления через слои

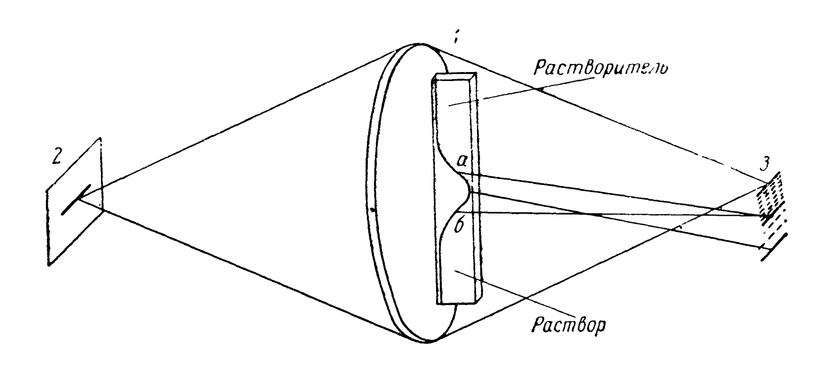


Рис. 78. Схема интерференционного метода [22]

раствора и растворителя. Нижний край прямоугольника образуется лучом, претерпевшим максимальное преломление на границе (рис. 78). По мере того, как граница расширяется, прямоугольник сжимается: нижняя его граница поднимается вверх. Однако прямоугольник освещен неравномерно, а наблюдаются интерференционные полосы. Качественное объяснение возникновения интерференционных полос следует из рассмотрения рис. 78. Оптические пути, пройденные лучами, выходящими из общего источника света, через слои с одинаковым градиентом показателя преломления (*а* и *б*), не равны, а попадают они в одно и то же место на фокальной плоскости. Поэтому в зависимости от разницы длины пути наблюдается усиление или погашение изображения. Каждая полоса на плоскости *3* соответствует, таким образом, конъюгированным уровням по обе стороны максимального градиента [23].

В последние годы интерференционный метод приобретает все более широкое распространение наряду с методами Ламма и Фильпота — Свенссона.

Литература

1. O. Wiener. Ann. Physik, **49**, 105 (1893).
2. A. Einstein. Ann. Physik, **17**, 549 (1905).
3. S. J. Singer. J. Chem. Phys., **15**, 341 (1947).
4. C. O. Beckmann, J. I. Rosenberg. Ann. N. Y. Acad. Sci., **46**, 329 (1945).
5. S. J. Singer. A. Schick. J. Phys. Coll. Chem., **54**, 1028 (1950).
6. I. Jullander. Arkiv Kem. Mineralog. Geol. Ser., **A21**, 142 (1945).
7. W. Gralén. Sedimentation and Cellulose Derivatives. Uppsala, 1944.
8. O. Lamm. Dissertation. Uppsala, 1937.
9. А. Г. Пасынский, Т. Гатовская. ЖФХ, **20**, 707 (1946).
10. O. Lamm. Koll. Z., **98**, 45 (1942).
11. H. Neurath. Science, **93**, 431 (1941).
12. S. Claesson. Nature, **158**, 834 (1946).
13. G. Meyerhoff. Makromol. Chem., **6**, 200 (1957).
14. The Svedberg. Koll. Z., **36**, 53 (1925).
15. O. Lamm, A. Polson. Biochem., **30**, 528 (1936).
16. D. S. Kahn, A. Polson. J. Phys. Koll. Chem., **51**, 812 (1947).
17. A. Tiselius, K. O. Pedersen, J.-B. Eriksonn-Qeunsel. Nature, **139**, 546 (1937).
18. J. Thovert. J. Ann. Phys., **2**, 369 (1914).
19. I. L. Philpot. Nature, **141**, 284 (1938).
20. H. Svensson. Advances Proc. Chem., **4**, 251 (1948).
21. С. Е. Бреслер, П. А. Финогенов. Биохимия, **15**, 150 (1950).
22. L. G. Longsworth. J. Am. Chem. Soc., **69**, 2510 (1947).
23. G. Kegeles, L. J. Gosting. J. Am. Chem. Soc., **69**, 2516 (1947).

Глава V

МЕТОД СЕДИМЕНТАЦИИ В УЛЬТРАЦЕНТРИФУГЕ

Для нахождения размеров и определения веса мелкодисперсных частиц пользуются методом седиментационного анализа [1].

Суспендированная частица оседает под действием силы тяжести:

$$F_1 = \left(\frac{4}{3}\pi r^3\delta - \frac{4}{3}\pi r^3\delta_0\right)g, \qquad (1)$$

где g — ускорение силы тяжести; r — радиус частицы; δ и δ_0 — плотности суспендированного вещества и среды.

Эта сила уравновешивается силой трения, которую испытывает частица при равномерном движении в вязкой среде:

$$F_2 = 6\pi\eta r u, \qquad (2)$$

где u — скорость движения частицы; η — вязкость среды.

Из равенства силы тяжести и силы трения (после достижения частицей постоянной скорости оседания) можно вычислить вес и радиус частицы.

Молекулы полимера в растворе не могут оседать под действием силы тяжести в гравитационном поле Земли, так как эти силы оказываются слишком малыми по сравнению с диффузионными. Поэтому возникла идея седиментационного анализа растворов полимеров в поле центробежной силы, в несколько сот тысяч раз превосходящей силу земного притяжения. Под действием такой центробежной силы молекулы растворенного полимера начинают оседать и между чистым растворителем и раствором образуется граница, которая передвигается ко дну (или к мениску, если растворенное вещество легче растворителя) по мере седиментации вещества, со скоростью, пропорциональной силе, действующей на каждую молекулу растворенного полимера.

Очевидно скорость седиментации и, следовательно, центробежная сила, действующая на молекулу полимера в растворе, зависят от угловой скорости вращения ротора ω, расстояния от центра вращения x и веса молекулы M, за вычетом центробежной силы, действующей на равный объем вытесненного растворителя. Таким образом, центробежная сила равна:

$$F_1 = M(1 - v\rho)\,\omega^2 x, \qquad (3)$$

где v — парциальный удельный объем полимера в растворе; ρ — плотность растворителя.

Эта сила уравновешивается силой трения, испытываемой частицей при движении в растворителе:

$$F_2 = f_s \cdot \frac{dx}{dt},$$

где f_s — молярный коэффициент трения растворенного вещества; $\frac{dx}{dt}$ — скорость движения молекулы.

При равномерном движении растворенного полимера эти силы уравновешивают друг друга. Тогда для молекулярного веса получаем следующее выражение [2]:

$$M = \frac{\frac{dx}{dt} \cdot f_s}{\omega^2 x (1 - v\rho)}, \qquad (4)$$

где величина $\frac{\frac{dx}{dt}}{\omega^2 x} = s$ — скорость движения частицы, отнесенная к ускорению центробежного поля, — носит название константы седиментации и для любой системы полимер — растворитель является величиной, зависящей только от молекулярного веса полимера. Размерность ее в системе CGS — *см/сек·дин*, практическая единица — 1 сведберг = 10^{-13} *см/сек·дин*.

Следует особо подчеркнуть, что при выводе формулы (4) нет необходимости прибегать к каким-либо модельным представлениям о форме растворенной частицы. Для нахождения коэффициента трения f_s делается допущение: коэффициент трения f_D молекулы при диффузии ее в растворителе в нормальных условиях равен коэффициенту трения f_s при седиментации в центробежном поле. Справедливость такого допущения для шарообразных частиц очевидна.

Зингер [3] подсчитал $\frac{f_s}{f_D}$ как функцию центробежного поля и размеров макромолекулы для растворов полимеров и показал, что в самых неблагоприятных условиях (для большого поля и большой вытянутой макромолекулы) разница между f_s и f_D не превышает 0,8%. Это объясняется тем, что уменьшение сопротивления движению макромолекулярного клубка в растворителе из-за ориентации его в центробежном поле компенсируется увеличением сопротивления за счет его деформации (вытягивания). Поэтому замена в уравнении (4) f_s на $f_D = \frac{RT}{D}$ не вносит существенной ошибки. Окончательная формула для расчета молекулярного веса по скорости седиментации в ультрацентрифуге

$$M = \frac{sRT}{D(1 - v\rho)}. \qquad (5)$$

Таким образом, задача сводится к нахождению константы седиментации и коэффициента диффузии D в данном растворителе. Чаще всего коэффициент диффузии находят независимыми измерениями. Существуют, однако, способы расчета коэффициента диффузии из экспериментов по седиментации (см. стр. 143).

Ультрацентрифуга может быть использована и как спектрометр, позволяющий получать непосредственно картину молекулярновесового распределения полимергомологов, а также распределения по составу для смесей различных полимеров. Последнее применяется для выяснения состава блоксополимеров, привитых полимеров и при исследовании сложных биологических систем. Следует особо подчеркнуть, что седиментационный метод определения молекулярновесового распределения больше других методов свободен от различных допущений и приближений.

Если молекулярный вес растворенного полимера недостаточно велик (порядка 20 000—50 000), либо ускорение не очень большое, то полимер не оседает на дно и не образуется границы между раствором и чистым растворителем. Концентрация растворенного полимера монотонно меняется вдоль кюветы. При наступлении равновесия между си-

лами диффузии, стремящимися выравнить концентрацию, и центробежными силами, заставляющими растворенное вещество осесть на дно кюветы, возникает равновесное распределение концентрации, из которого тоже можно рассчитать молекулярный вес [2].

Для экспериментального исследования седиментации необходимо создание, во-первых, достаточно мощного постоянного силового поля и, во-вторых, конструирование установки, позволяющей с большой точностью регистрировать седиментацию полимеров в этом поле[1]. Ультрацентрифуги, применяющиеся в настоящее время для этих исследований, состоят из ротора, в который помещена кювета с исследуемым раствором, силового двигателя, вращающего ротор, и оптической системы регистрации.

Естественным требованием к прибору является обеспечение условий нормальной седиментации растворенного полимера в кювете. Для этого в ходе эксперимента не должно быть тепловой конвекции внутри кюветы и должна быть полностью устранена вибрация ротора. При больших скоростях вращения выполнение этих условий связано с решением сложных технических задач. Поэтому, несмотря на универсальность метода, точность и сравнительную простоту интерпретации экспериментальных результатов, применение его ограничено.

1. УЛЬТРАЦЕНТРИФУГИ

а) Общие сведения

Ультрацентрифуга Сведберга

Конструкция ультрацентрифуги Сведберга, предложенная им в 1925 г., с некоторыми усовершенствованиями широко применяется в настоящее время [2]. На рис. 79 показан общий вид этой ультрацентрифуги.

Одним из ее существенных преимуществ перед другими конструкциями является то, что, будучи одним из лучших приборов этого типа, она меньше изнашивается в работе и срок службы ее значительно больше, чем, например, у ультрацентрифуги с электрическим двигателем.

Ротор приводится в движение масляными турбинами, насаженными на один вал с ротором. Диаметр турбин 7 *мм*. На них подается масло под давлением 7—9 *атм*. Весьма ответственной деталью при больших скоростях вращения является подшипник. В описанной установке подшипники представляют собой три маленьких поршня, прижимающихся к валу с трех сторон давлением масла. Преимущество таких подшипников заключается в том, что подвижность поршней допускает некоторую самобалансировку ротора и тем самым предотвращает вибрацию ротора. Поскольку самобалансировка ротора в этой конструкции ограничена (в отличие от электрической и воздушной ультрацентрифуг), здесь предусмотрена предварительная балансировка при помощи балансировочной кюветы, которая вставляется в ротор симметрично рабочей кювете (равной по весу) относительно оси вращения. Она имеет два винта, при помощи которых можно менять положения центра тяжести ротора. Балансировку ротора проводят на отдельном приспособлении.

На поверхность подшипников подается масло под давлением 2—2,5 *атм*. Непрерывная подача масла, кроме смазки, способствует отводу тепла, возникающего при трении вращающегося ротора. В целях лучшей теплоотдачи масло, подаваемое на турбины и подшипники, проходит

---

[1] Методы оптической регистрации опытов по седиментации аналогичны методам, описанным в гл. IV.

через водяной холодильник. Чтобы трение было меньше, ротор вращается в атмосфере водорода при остаточном давлении в несколько миллиметров Hg. Водород имеет теплопроводность, в 6 раз большую теплопроводности воздуха, и плотность, меньшую в 15 раз.

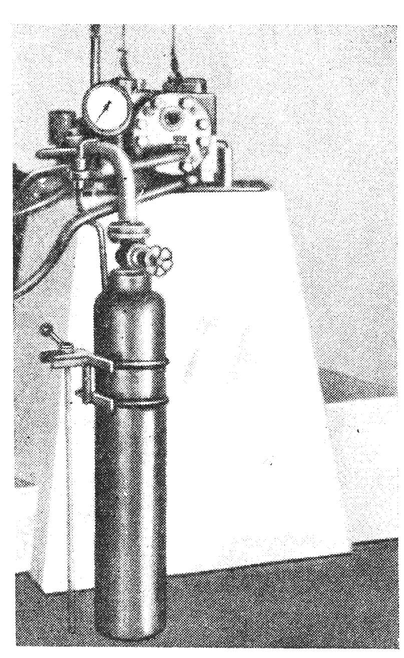
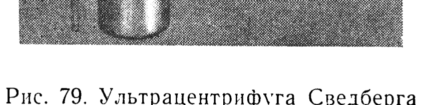



Рис. 79. Ультрацентрифуга Сведберга

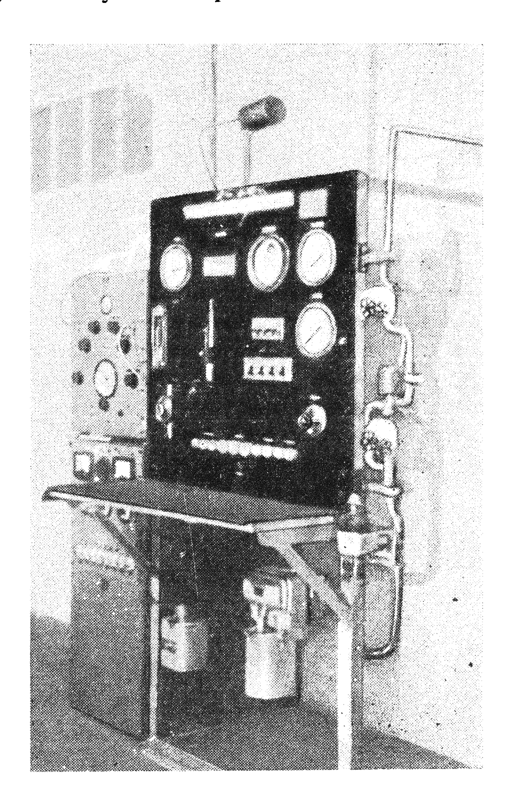


Рис. 80. Щит ультрацентрифуги [2]

Температура ротора измеряется термопарой, которая находится вблизи поверхности ротора. Поскольку контроль за режимом работы прибора должен быть постоянным и тщательным, концы термопар, термометров сопротивления, измеряющих температуру масла на подаче на турбины и подшипники и на выходе, манометры, измеряющие давление масла, выведены на щит (рис. 80).

Особенно важно поддерживать постоянную скорость вращения ротора. Наблюдение за скоростью вращения осуществляется следующим образом: ось ротора имеет намагниченный участок, при вращении которого относительно железного сердечника ротора возникает переменный ток, частота которого измеряется при помощи осциллографа. Скорость вращения ротора регулируется изменением давления масла, поступающего на турбины.

На рис. 81 дана схема прибора. Масло из емкости *1* компрессором *2* подается через холодильник *3*, охлаждаемый водопроводной водой, на турбины *5*. Часть масла из холодильника через емкость *4* подается на подшипники *6*. В случае поломки компрессора во время эксперимента емкость *4* соединяют с атмосферой, и до остановки ротора масло на подшипники будет поступать за счет перепада давления. Вакуум в пространстве, где вращается ротор *7*, создается вакуумным насосом *8*. Водород поступает из баллона *9*. Масло после турбин и подшипников поступает обратно в емкость *1*.

Температуру масла измеряют термометром сопротивления на выходе из холодильника, перед подшипниками и после фильтров *10* и *11*. Давление масла также измеряется перед турбинами и подшипниками.

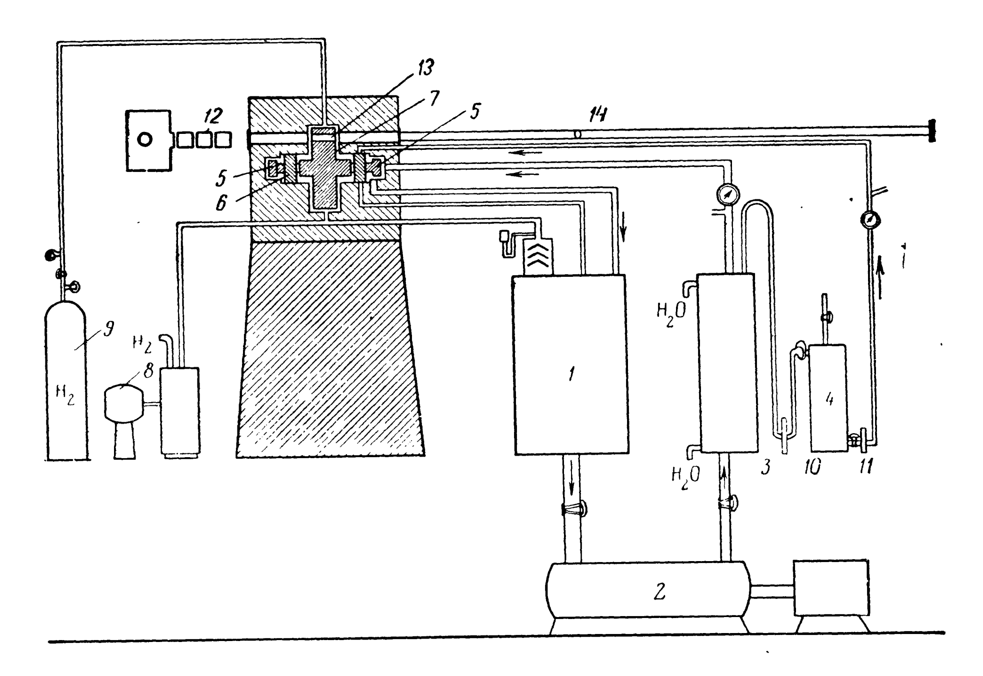


Рис. 81. Схема ультрацентрифуги Сведберга [2]

В ходе опыта постоянно измеряют температуру подшипников и ротора. Осветитель *12* через светофильтры освещает шкалу и кювету *13*. Изображение шкалы передается объективом *14* на фотопластинку.

Ультрацентрифуга с электроприводом (модель Спинко)

Принцип двигательной системы ультрацентрифуги Спинко заключается в том, что электродвигатель, дающий 12 000 об/мин, через систему зубчатой передачи вращает ротор со скоростью 60 000 об/мин.

Двигатель, камера для ротора и оптическая система, включая и источник света, собраны в стальной камере. Все это монтируют на каркасе, который стоит на полу, что обеспечивает жесткость оптического пути и изолирует оптическую систему от вибрации.

Электромотор монтируют на крышке передачи; охлаждают его проточной водой и воздухом через рубашку. Той же водой охлаждают подшипники. Вращение от электродвигателя передается на ось ротора через систему зубчатых колес.

Ротор из дюралюминия подвешен на гибкой струне (диаметром 3 *мм*), которая проходит через два подшипника и через муфту, соединяющую ее с ротором. Гибкость этой струны обеспечивает самобалансировку ротора в такой степени, что неожиданная утечка жидкости из кюветы не опасна. Ротор помещают в камеру, в которой создают вакуум. Кроме того, ротор ограждают стальной стенкой таким образом, чтобы в случае разрыва ротора обеспечить безопасность окружающим.

Прибор снабжен автоматическим устройством для снятия экспозиций в заданное время.

Ультрацентрифуга Спинко дешевле в изготовлении, обслуживание ее проще, чем обслуживание масляной ультрацентрифуги. Габариты ультрацентрифуги Спинко много меньше габаритов масляной. Однако системы зубчатых передач сравнительно быстро снашиваются. Поэтому срок службы ультрацентрифуги Спинко во много раз меньше, чем срок службы масляной ультрацентрифуги.

В воздушной ультрацентрифуге, как показывает само название, двигательное устройство основано на принципе воздушных турбин. На одном валу с ротором находятся воздушные турбины, на которые подается струя воздуха от мощного компрессора. Камера ротора герметично отделена от камеры турбины, так как в камере ротора во время эксперимента поддерживается вакуум. Между камерами находится сальник, через который проходит вертикально подвешенный вал. Свободное крепление вала обусловливает возможность самобалансировки ротора. Так же, как в ультрацентрифуге Спинко, ротор делают из легкого прочного сплава — дюралюминия.

Ультрацентрифуги с воздушным приводом менее компактны, чем электрические, из-за наличия компрессора. Но зато, так же как в последнем, здесь нет необходимости в мощном фундаменте, не связанном с фундаментом здания.

б) Ротор [2]

Основной частью ультрацентрифуги является ротор, вращением которого создается мощное центробежное поле.

Размеры и форма ротора определяются, с одной стороны, условиями достижения необходимой разрешающей способности в эксперименте, с

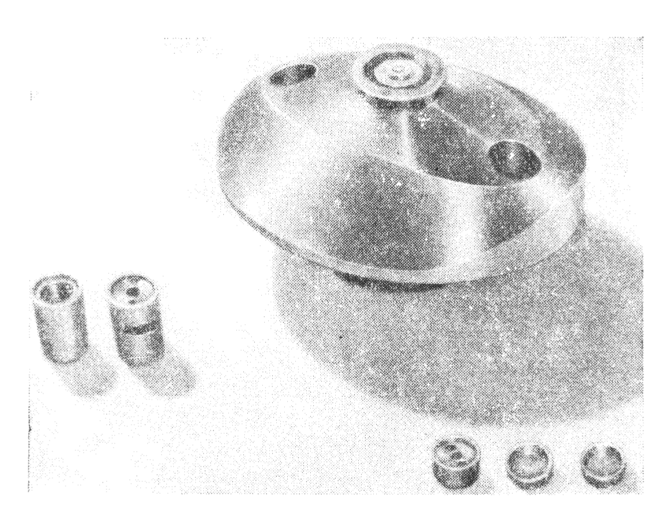


Рис. 82. Ротор [2]

другой — требованиями механической прочности. Разрешающая сила ультрацентрифуги пропорциональна квадрату угловой скорости вращения (ω^2), расстоянию от середины столба исследуемого раствора до оси вращения ротора (R) и высоте этого столба (h).

Ротор (рис. 82) делают из хромоникелевой стали или дюралюминия, овальной формы с двумя отверстиями для рабочей и балансировочной кювет (в ультрацентрифуге Сведберга). Балансировочная кювета предусматривает статическую и динамическую балансировку ротора относи-

тельно оси вращения. При плохой балансировке ротора подшипники будут испытывать такие нагрузки, которые могут привести к их разрушению. В воздушных ультрацентрифугах и ультрацентрифугах типа Спинко предусмотрена самобалансировка ротора во время работы, поэтому там балансировочная кювета не предусматривается.

в) Кюветы

Разрешающая сила ультрацентрифуги пропорциональна высоте кюветы. Это значит, что, чем большее расстояние пройдет за время эксперимента седиментирующая граница, тем более четко выявятся детали молекулярновесового распределения исследуемого полимера, тем с большей точностью можно рассчитать константу седиментации и т. п. Кроме того, высота кюветы должна быть достаточной, чтобы обеспечить свобод-

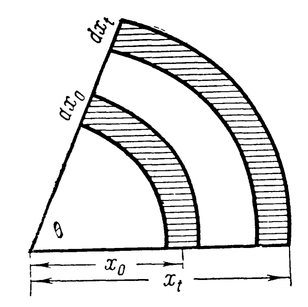


Рис. 83. Схема движения границы к кювете конусной **формы [2]**

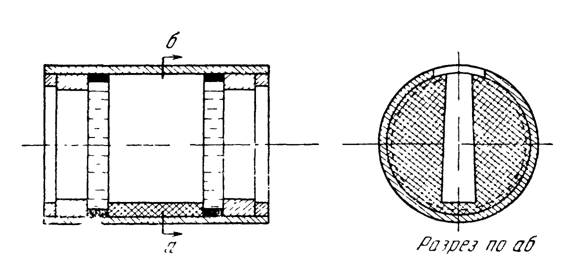


Рис. 84. Схема кюветы [2]

ную седиментацию, т. е. чтобы диффузия молекул, уже осевших на дно, не искажала картины седиментации. С другой стороны, слишком большая высота увеличивает опасность конвекции. Наиболее выгодной оказалась высота 15—18 *мм*. Внутренняя часть кюветы имеет форму усеченного конуса с вершиной в центре вращения ротора, так как оседание частиц вдоль радиуса вращения уменьшает конвекцию. Движение границы вдоль конуса приводит к некоторому уменьшению концентрации — это так называемое радиальное разбавление, или разбавление за счет конусности кюветы. Оно пропорционально квадрату увеличения расстояния от оси вращения [2] (рис. 83):

$$c_t = c_0 \left(\frac{x_t}{x_0}\right)^2, \qquad (6)$$

где c_0 и x_0 — начальная концентрация и положение мениска, соответственно.

Чтобы поправка была минимальной, выгодно выбирать расстояние до оси вращения максимальным, насколько позволяют условия прочности ротора.

На рис. 84 изображена обычная кювета [2]. Во внешнем металлическом корпусе заключается текстолитовый или дюралюминиевый сердечник. Две стенки кюветы по ходу луча оптической системы сделаны из толстых оптически прозрачных кварцевых пластин. Так как в условиях эксперимента кювета находится под действием большого силового напряжения, следует обращать особое внимание на прочность материала, из которого сделана кювета.

При исследовании полимеров в тех случаях, когда нужно, чтобы граница между раствором и растворителем или между двумя растворами возникала на некотором расстоянии от мениска и дна, применяют кюветы особой конструкции: например, при исследовании влияния на ско-

рость седиментации высокомолекулярного компонента присутствия низкомолекулярного компонента, либо при исследовании уширения седиментирующей границы полидисперсного полимера низкого молекулярного веса. В последнем случае граница может полностью не оторваться от мениска почти до конца эксперимента, как показано на рис. 85. Кюветы с синтетической границей были описаны несколькими авторами [4—6]. Принцип их одинаков. Мы остановимся подробнее на двух конструкциях.

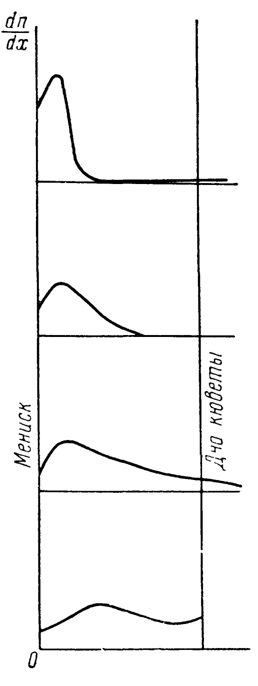


Рис. 85. Кривые седиментации полидисперсного низкомолекулярного полимера

Кювета Пикельса [5] (рис. 86) имеет те же размеры, что и обычная. Вместо небольшого отверстия для загрузки раствора наверху секторной полости дюралюминиевого сердечника *5* делают большое отверстие диаметром около 10 *мм* на глубину 1,5—2 *мм*.

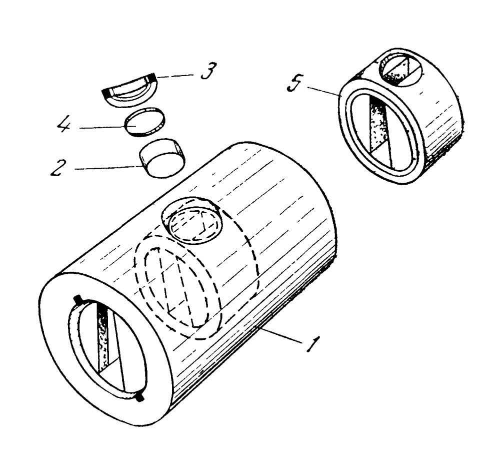


Рис. 86. Схема кюветы Пикельса [5]

В это отверстие вставляют металлическую чашечку *2* так, чтобы она опиралась на выступы сердечника. В дне чашечки около самого края есть маленькое отверстие диаметром не больше 0,5 *мм*. Концентрически с отверстием в сердечнике сделано отверстие большего размера в стенке корпуса кюветы *1*, в которое вставляют крышку *3*. Под крышкой вокруг чашечки помещают резиновую прокладку *4*, которая обеспечивает герметичность кюветы во время эксперимента. В кювету заливают более тяжелый раствор. Затем вставляют чашечку, нижнюю поверхность которой покрывают тонким слоем вакуумной смазки. Отверстие в дне чашечки при этом должно приходиться на один из выступов сердечника. В чашечку наливают более легкий раствор, и сверху вставляют прокладку и крышку, тоже покрытые вакуумной смазкой.

Во время разгонки ротора силы поверхностного натяжения, удерживающие раствор в чашечке, преодолеваются и легкий раствор через отверстие вытекает, наслаиваясь на тяжелый раствор. В зависимости от количества смазки на дне чашечки и плотности подгонки чашечки к сердечнику скорость, при которой начинается вытекание раствора, может меняться в широких пределах.

В отличие от описанной выше кюветы, в кювете Мейергоффа (рис. 87) более тяжелый раствор подслаивается снизу [6]. Растворитель (или более легкий раствор) заливают через среднее отверстие в секторную

часть кюветы. Раствор через боковые отверстия заливают в два цилиндрических отверстия *1*. Во время центрифугирования раствор из цилиндрических отверстий продавливается в нижнюю часть секторной кюветы,

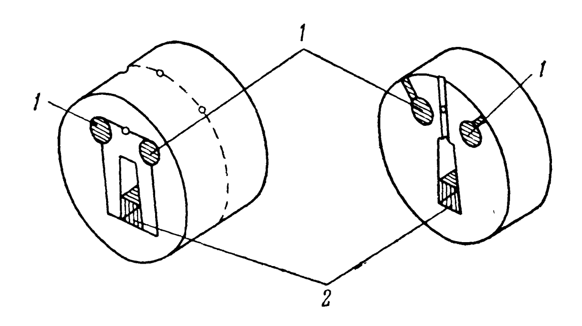


Рис. 87. Схема кюветы Мейергоффа [6]

поднимая легкий раствор *2*. Систему канальчиков делают таким образом, чтобы в цилиндрических камерах во время подслаивания не создавался вакуум.

2. РАСЧЕТ КОНСТАНТЫ СЕДИМЕНТАЦИИ И МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА

В растворе, помещенном в центробежное поле, в сотни тысяч раз превосходящем поле земного притяжения, наблюдается седиментация растворенного вещества, если оно тяжелее растворителя, и флотация, если оно легче. Поскольку количественное выражение обоих процессов одинаково, в дальнейшем мы будем говорить о седиментации, но следует иметь в виду, что все рассуждения в равной мере относятся и к флотации. При седиментации происходит равномерное оседание растворенных частиц на дно кюветы. При этом возможны три случая:

1. Растворенные частицы достаточно велики, чтобы между раствором и чистым растворителем в некоторый момент с начала опыта образовалась граница, которая по мере оседания вещества на дно медленно передвигается ко дну кюветы. При этом за время эксперимента диффузия частиц, осевших на дно, незначительна.

2. Растворенные частицы малы или центробежные силы недостаточно велики, чтобы вызвать образование границы, и, наоборот, диффузия, стремящаяся выравнить концентрацию, настолько велика, что через некоторое время после начала опыта наступает равновесное распределение концентрации вдоль кюветы, аналогичное, например, распределению плотности атмосферы, т. е. распределению по закону Больцмана:

$$\frac{c}{c_a} = e^{-\frac{u}{RT}}.$$

3. Наконец, третий случай является промежуточным между двумя первыми. Граница образуется, но полностью оторваться от мениска не может, а у дна кюветы концентрация стремится распределиться по закону Больцмана.

Для всех трех случаев разработаны методы расчета констант седиментации, диффузии и молекулярного веса.

а) Измерение скорости седиментации

Сведберг [2] дал формулу, связывающую константу седиментации, коэффициент диффузии и молекулярный вес при постоянной скорости движения границы:

$$M = \frac{sRT}{D(1 - v\rho)}, \tag{7}$$

причем

$$s = \frac{d}{dt}\left(\frac{1}{\omega^2 x}\right) = \frac{d \ln x}{\omega^2 dt}, \tag{8}$$

или в интегральной форме:

$$s = \frac{\ln x_1 - \ln x_2}{\omega^2 (t_1 - t_2)}. \tag{9}$$

Эти формулы абсолютно строги для прямоугольных кювет. Для кювет секторной формы уравнение (7) приобретает более сложный вид. Однако, поскольку обычно расстояние от центра вращения до кюветы

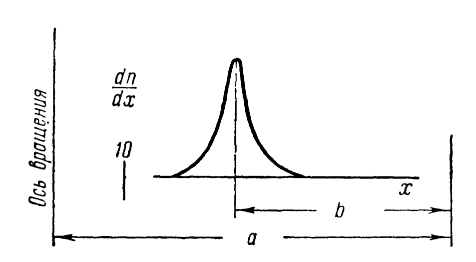


Рис. 88. Кривая изменения градиента показателя преломления вдоль кюветы при скоростной седиментации

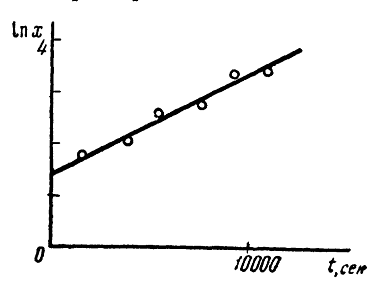


Рис. 89. График $\ln x \sim t$

выбирают достаточно большим, возникающая ошибка при пользовании уравнением (7) исчезающе мала. Следует, однако, это иметь в виду при условиях эксперимента, отличающихся от обычных (небольшие молекулярные веса, длительный эксперимент). Анализ возникающих ошибок и их исправление можно найти в работе Гехатиа [7].

Опыт дает кривые изменения градиента показателя преломления (пропорционального градиенту концентрации) вдоль кюветы в разные времена с начала эксперимента. Положение максимума градиента — положение границы между раствором и растворителем. Чтобы точно знать положение границы по отношению к оси вращения ротора, положение границы b измеряется по отношению к индексу (на рабочих снимках), расстояние которого a от оси вращения известно (рис. 88). Тогда положение границы по отношению к оси вращения будет

$$x = a - \frac{b}{G}, \tag{10}$$

где G — фотографическое увеличение кюветы.

В соответствии с уравнением (9) $\ln x$ наносят как функцию времени на график (рис. 89) и по наклону прямой вычисляют константу седиментации s. Чтобы привести значение s к стандартным условиям, надо ввести поправку на изменение вязкости среды η, плотности и парциального удельного объема растворенного вещества с температурой [2]:

$$K_{t^\circ} = \frac{\eta_{t^\circ}}{\eta_{20^\circ}} \frac{1 - v_{20^\circ}\rho_{20^\circ}}{1 - v_{t^\circ}\rho_{t^\circ}}. \tag{11}$$

Парциальный удельный объем находится по формуле [2]

$$v = v_0 \left[\frac{1}{m} - \frac{100}{p} \left(\frac{1}{m_0} - \frac{1}{m} \right) \right], \tag{12}$$

где m — вес раствора в пикнометре; m_0— вес растворителя в пикнометре; $p = 100 \frac{gv}{m}$ (g — концентрация раствора в $г/мл$); v_0 — объем пикнометра.

Для того чтобы рассчитать молекулярный вес по формуле (7), кроме константы седиментации, надо знать коэффициент диффузии. Чаще всего его находят независимым методом, как это было описано в гл. IV. Однако коэффициент диффузии можно найти и из опыта по седиментации [8]. Действительно, оторвавшаяся в ходе седиментации от мениска граница между раствором и растворителем с течением времени размывается за счет диффузии (если растворенное вещество монодисперсно). Расчет из градиентной кривой одновременно константы седиментации и коэффициента диффузии связан с решением чрезвычайно сложного уравнения, описывающего зависимость градиента концентрации вдоль кюветы от диффузии и седиментации исследуемого (монодисперсного) вещества [2]. При известных допущениях, а именно — если растворенные молекулы не очень малы, а продолжительность эксперимента не очень велика,— уравнение упрощается и принимает следующий вид [7]:

$$\frac{\partial c}{\partial x} = \frac{c_0 e^{-2\beta t}}{\sqrt{4\pi D\alpha t}} e^{-\frac{(x_0 e^{\beta t} - x)^2}{4D\alpha t}} \sqrt{\frac{x_0 e^{\beta t}}{x}}, \tag{13}$$

где

$$\beta = s\omega^2; \quad \alpha = \frac{e^{2\beta t} - 1}{2\beta t}.$$

Значения x_0, x, c_0 и $\frac{\partial c}{\partial x}$ находят из эксперимента и, таким образом, из двух точек градиентной кривой можно найти значения s и D. Этот расчет требует применения специальных таблиц функций. Для облегчения расчета Гехатиа [7] предложил несколько методов — «трех точек», моментов и максимальной ординаты, первый из которых будет рассмотрен подробнее.

Метод «трех точек»

Гехатиа вводит функцию

$$W = \sqrt{x} \frac{\partial c}{\partial x} = K_{сект} e^{-\frac{(x_0 e^{\beta t} - x)^2}{4D\alpha t}}, \tag{14}$$

где для кюветы секторной формы

$$K_{сект} = c_0 e^{-\beta t} \left(\frac{x_0 e^{\beta t}}{4\pi D\alpha t} \right)^{\frac{1}{2}}.$$

(Для прямоугольной кюветы $K_{прям}$ и W имеют другие значения, ход расчета остается тот же). Отношение функции W для точек градиентной кривой, близко отстоящих друг от друга, будет:

$$\frac{W_2}{W_1} = e^{\frac{(x_2 - x_1)(2x_0 e^{\beta t} - x_2 - x_1)}{4\alpha D t}}, \tag{15}$$

$$\ln \frac{W_2}{W_1} = g_{2,1}(x_2 - x_1) = \frac{2x_0 e^{\beta t} - (x_2 + x_1)}{4D\alpha t} (x_2 - x_1). \tag{16}$$

То же рассчитывают для второй и третьей точек. Отсюда находят уравнение для расчета константы седиментации: поскольку

$$\frac{g_{3,2}}{g_{2,1}} = \frac{2x_0e^{\beta t} - (x_3 + x_2)}{2x_0e^{\beta t} - (x_2 + x_1)}, \tag{17}$$

то

$$\beta t = t\omega^2 s = \ln\left[\frac{g_{3,2}(x_2 + x_1) - g_{2,1}(x_3 + x_2)}{2x_0(g_{3,2} - g_{2,1})}\right]. \tag{18}$$

Затем из любых значений g ($g_{2,1}$; $g_{3,2}$) можно найти D.

Практически для расчета делят градиентную кривую на несколько вертикальных зон так, чтобы Δx были равные и небольшие. Ординаты точек пересечения параллельных линий с градиентной кривой $\frac{dc}{dx}$ подставляют в уравнение (14). Если время отрыва границы от мениска точно неизвестно, то нужно такой расчет провести для нескольких кривых, снятых в разное время с начала опыта, и подобрать такое время, чтобы значения s и D были постоянными. Все описанное выше относится к тому случаю, когда вещество монодисперсно и нет концентрационной зависимости s и D. То и другое сказывается на непостоянстве значений s и D, рассчитанных из градиентных кривых, снятых в разное время с начала опыта.

б) Метод седиментационного равновесия

Если центробежное поле сравнительно мало или молекулярный вес растворенного полимера невелик, то по истечении некоторого, довольно продолжительного, времени наступает так называемое седиментационное равновесие, т. е. в каждой точке кюветы наступает равновесие между центробежной силой и силой диффузии. При этом устанавливается равновесное распределение концентраций, которое определяется законом Больцмана (рис. 90):

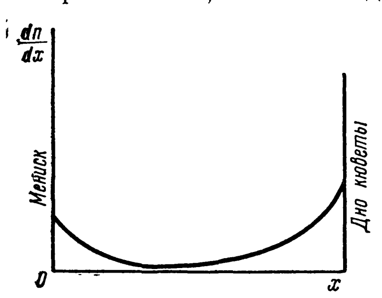


Рис. 90. Кривая изменения градиента показателя преломления при равновесной седиментации

$$\frac{dc}{dx} = \frac{Mc}{RT}(1 - v\rho)\,\omega^2 x \tag{19}$$

или в интегральной форме:

$$\frac{c_2}{c_1} = e^{\frac{M(1-v\rho)(x_2^2-x_1^2)\,\omega^2}{2RT}}, \tag{20}$$

где c_1 и c_2— концентрации в точках x_1 и x_2.

Отсюда следует вторая формула Сведберга [2] для нахождения молекулярного веса:

$$M = \frac{2RT}{(1 - v\rho)} \frac{\ln\frac{c_2}{c_1}}{\omega^2(x_2^2 - x_1^2)}. \tag{21}$$

Поскольку экспериментальные результаты получаются в виде кривых распределения градиента концентрации $\frac{dc}{dx}$ вдоль кюветы, точнее, распределения градиента показателя преломления $\frac{dn}{dx} = A\left(\frac{dc}{dx}\right) = z$, то удобно в расчетной формуле молекулярный вес выразить через ординаты

экспериментальной кривой. Легко показать, пользуясь выражением (19), что

$$\frac{c_2}{c_1} = \frac{\left(\frac{dc}{dx}\right)_2 x_1}{\left(\frac{dc}{dx}\right)_1 x_2} = \frac{z_2 x_1}{z_1 x_2}, \tag{22}$$

тогда

$$M = \frac{2RT}{1 - v\rho} \cdot \frac{\ln \frac{z_2 x_1}{z_1 x_2}}{\omega^2 (x_2^2 - x_1^2)}. \tag{23}$$

Этой формулой обычно пользуются при расчете молекулярного веса из данных, полученных методом седиментационного равновесия. Среднее значение молекулярного веса носит название z-среднего (см. гл. I, стр. 8).

в) Метод неустановившегося равновесия

Метод равновесной седиментации имеет существенный недостаток — время, необходимое для достижения равновесия, слишком велико. Арчибальд [9] показал, что молекулярный вес можно рассчитать с достаточной точностью, не дожидаясь наступления равновесия.

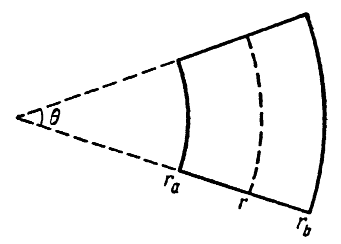


Рис. 91. Схема кюветы секторной формы [9]

На рис. 91 сплошной линией схематически изображена кювета секторной формы (см. стр. 139). Центробежные силы, заставляющие частицы оседать, направлены по радиусу от центра вращения. Расстояние от r_a до r_b — длина кюветы, θ — угол между радиусами, образующими стенки кюветы, h — глубина кюветы. Число молекул $Q(r, t)$, проходящих в 1 сек. через цилиндрическую поверхность с радиусом r (на расстоянии r от центра вращения) в момент времени t с начала седиментации:

$$Q(r, t) = \left(\omega^2 s r n - D\frac{\partial n}{\partial r}\right) r \theta h, \tag{24}$$

где n — число растворенных молекул в 1 $см^3$ раствора.

При равновесии, когда центробежные силы, действующие на частицу, уравновешены диффузионными силами, т. е. при $t \to \infty$ $\lim Q(r, t) = 0$, т. е. распределение концентрации по длине кюветы неизменно и описывается уравнением

$$\frac{n(r_2, t)}{n(r_1, t)} = e^{\frac{\delta}{2}(r_2^2 - r_1^2)}, \tag{25}$$

где

$$\delta = \frac{\omega^2 s}{D} = \frac{M(1 - v\rho)\omega^2}{RT}.$$

Условия седиментации таковы, что в любое время величина $Q(r, t)$ равна нулю при $r = r_a$ и $r = r_b$, т. е. через поверхности мениска и дна молекулы не переходят. Уравнение (25) легко можно было бы решить относительно M, если бы возможно было измерить концентрацию n_a и n_b вблизи этих поверхностей. Однако практически именно около мениска и дна кюветы концентрации измерить достаточно точно трудно.

Примечание. В этом разделе приняты обозначения, взятые из работы Арчибальда [9]. Значения r соответствуют значениям x, концентрация молекул $n = c\frac{N_A}{M}$.

Арчибальд рекомендует другое решение вопроса, которое в настоящее время широко применяется. Для любой точки градиентной кривой, снятой в любое время, можно рассчитать значение функции $\frac{1}{rn}\frac{\partial n}{\partial r}$ в зависимости от r. Заметим, что при равновесии и всегда при $r = r_a$ и $r = r_b$ эта функция есть величина постоянная:

$$\frac{1}{rn}\frac{\partial n}{\partial r} = \frac{\omega^2 s}{D} = \frac{M(1 - v\rho)\,\omega^2}{RT} = \text{const}, \tag{26}$$

если растворенные частицы монодисперсны. Поэтому для неравновесных кривых, снятых в разное время с начала опыта, функция $\frac{1}{rn}\frac{\partial n}{\partial r}$ дает семейство кривых, начало и конец которых совпадают:

$$\frac{1}{r_a n}\left(\frac{\partial n}{\partial r}\right)_{r=r_a} = \frac{1}{r_b n}\left(\frac{\partial n}{\partial r}\right)_{r=r_b} = \text{const}. \tag{27}$$

Экстраполяцией нескольких кривых, снятых в разное время с начала опыта, можно найти значения функции (26) у мениска и дна и рассчитать молекулярный вес. Практически Арчибальд рекомендует проводить

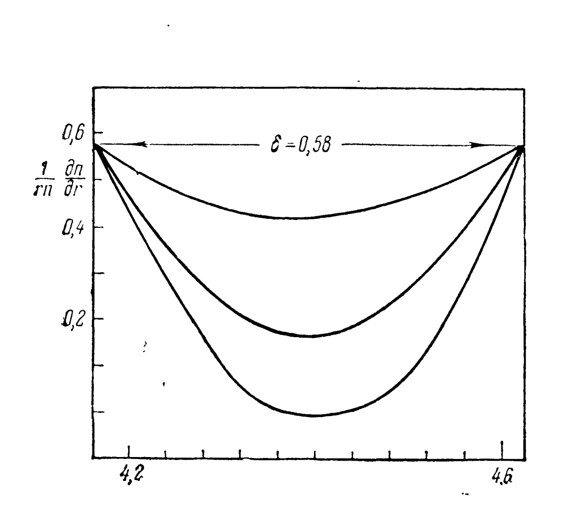


Рис. 92. График функции $\frac{1}{rn}\frac{\partial n}{\partial r} \sim r$ при разных значениях t [9]

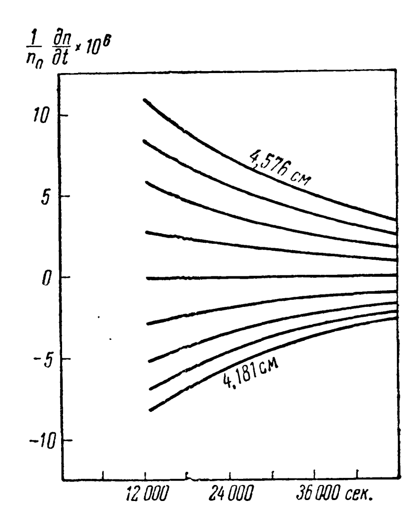


Рис. 93. График функции $\frac{1}{n_0}\frac{\partial n}{\partial t} \sim t$ для разных значений r

расчет и экстраполяцию для нескольких точек трех экспериментальных кривых. Этого достаточно, так как экстраполяция в начале и в конце кривых, изображенных на рис. 92, почти линейна. В табл. 19 приведен пример расчета функции $\frac{1}{rn}\frac{\partial n}{\partial r}$ для $t = 24\,000$ сек.

Другой метод расчета основан на том, что, как показал Арчибальд [9], распределение концентраций в любой момент времени удовлетворяет следующему уравнению:

$$\frac{\partial}{\partial r}\left\{\left(\frac{\partial n}{\partial r} - \delta rn\right) r\right\} = \frac{\delta}{\omega^2 s} r \frac{\partial n}{\partial t}, \tag{28}$$

Таблица 19

Пример расчета значений функции $\frac{1}{rn}\frac{\partial n}{\partial r}$ (для $t = 24\,000$ сек. ([9]

r_2	r_1	$\frac{n_2}{n_0}$	$\frac{n_1}{n_0}$	r_{cp}	$\frac{1}{n_0}\frac{\partial n}{\partial r}$	$\frac{1}{rn}\frac{\partial n}{\partial r}$
4,201	4,160	0,747	0,681	4,181	1,61	0,538
4,242	4,201	0,804	0,747	4,222	1,39	0,424
4,283	4,242	0,855	0,804	4,263	1,24	0,350
4,323	4,283	0,899	0,855	4,303	1,10	0,292
4,363	3,323	0,938	0,899	4,343	1,00	0,251
4,403	4,363	0,976	0,938	4,383	0,95	0,227
4,442	4,403	1,019	0,976	4,423	1,10	0,249
4,480	4,442	1,068	1,019	4 461	1,29	0,277
4,519	4,480	1,130	1,068	4,500	1,59	0,321
4,557	4,519	1,208	1,130	4,538	2,05	0,387
4,595	4,557	1,308	1,208	4,576	2,63	0,457
4,632	4,595	1,435	1,308	4,614	3,43	0,542

или в интегральной форме:

$$\left[r\left(\frac{\partial n}{\partial r} - \delta rn\right)\right]_{r_1}^{r_2} = \frac{\delta}{\omega^2 s}\int_{r_1}^{r_2} r\frac{\partial n}{\partial t}dr. \qquad (29)$$

Это уравнение для участка между r_1 и r_2 справедливо для всех времен. Чтобы проинтегрировать правую часть уравнения, нужно определить $\frac{\partial n}{\partial t}$ для всех точек кривой между r_1 и r_2 для каждого момента времени. В табл. 20 дан пример расчета для одной точки (при r=4,343 *см*). На рис. 93 показано, как меняется функция $\frac{r}{n_0}\frac{\partial n}{\partial t}$ во времени в разных

Таблица 20

Пример расчета значений $\frac{r}{n_0}\frac{\partial n}{\partial t}$ (для r=4,343 *см*)

t_2, сек.	t_1, сек.	$\frac{n_2}{n_0}$	$\frac{n_1}{n_0}$	t_{cp}	$\frac{r}{n_0}\cdot\frac{\partial n}{\partial t}\cdot 10^6$
12,000	6,000	0,970	1,005	9,000	5,83
18,000	12,000	0,941	0,970	15,000	4,83
24,000	18,000	0,919	0,941	21,000	3,83
30,000	24,000	0,900	0,919	27,000	3,17
36,000	30,000	0,884	0,900	33,000	2,67
42,000	36,000	0,872	0,884	39,000	2,00
48,000	42,000	0,860	0,872	45,000	2,00

точках кюветы, а на рис. 94 показано, как меняется эта функция вдоль кюветы. Анализ уравнения (29) показывает, что для всех кривых от r_a до r_b сумма площадей под кривой должна быть равна нулю. (Это можно использовать для проверки точности расчетов.) Очевидно можно выбрать бесконечное число значений r_1 и r_2, при которых интеграл в правой части уравнения (29) равен нулю. Это и лежит в основе предлагаемого метода расчета. Приравняв левую часть уравнения нулю при соответ-

ственно выбранных значениях r_1 и r_2 и решив его относительно δ, получаем:

$$\delta = \frac{\left\{\left(\frac{1}{rn}\frac{\partial n}{\partial r}\right)_{r_2} - \frac{n_1}{n_2}\left(\frac{r_1}{r_2}\right)^2\left(\frac{1}{rn}\frac{\partial n}{\partial r}\right)_{r_1}\right\}}{1 - \frac{n_1}{n_2}\left(\frac{r_1}{r_2}\right)^2}. \tag{30}$$

Величину функции $\frac{1}{rn}\frac{\partial n}{\partial r}$ для данного времени можно найти по кривой на рис. 94 и таким образом рассчитать величину δ и, следовательно, M. Метод удобен, во-первых, тем, что не связан с нахождением концентраций вблизи краев кюветы, и, во-вторых, можно найти сколько угодно большое число значений δ, из которых можно взять среднюю величину.

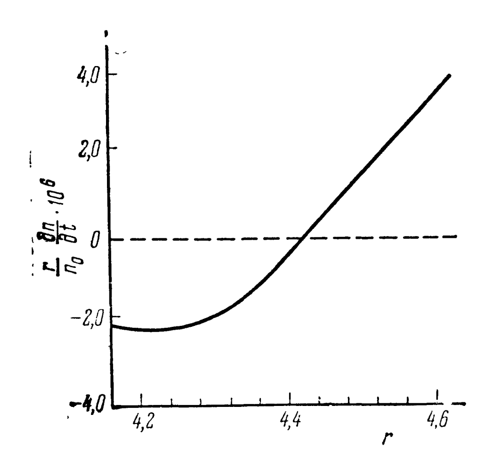


Рис. 94. График функции $\frac{r}{n_0}\frac{\partial n}{\partial t} \sim r$ ($t = 24\,000$ сек.) [9]

Так как величина δ нам известна, можно, используя то же уравнение (29), рассчитать значение констант s и D. Допустим, что пределы интегрирования выбраны так, что интеграл не равен нулю. Определив величину интеграла для некоторых r_1 и r_2 и для них же функцию $\frac{1}{rn}\frac{dn}{dr}$ и подставив их и δ в уравнение (29), можно решить его относительно s.

Описанные методы расчета дают возможность находить молекулярный вес в тех случаях, когда он настолько мал, что при центрифугировании граница не может оторваться от мениска.

Можно показать, что для полидисперсного вещества рассчитанный приведенными выше способами молекулярный вес имеет средневесовое значение [9].

Количество молекул, проходящих в 1 сек. через объем между r_1 и r_2, равно

$$Q(r_1, t) - Q(r_2, t) = \int_{r_1}^{r_2} r\,\theta h \frac{\partial n}{\partial t} dt. \tag{31}$$

В соответствии с уравнением (24) и при установившемся равновесии

$$\frac{M_i(1 - v\rho)\,\omega^2}{RT} r n_i - \frac{\partial n}{\partial r} = 0. \tag{32}$$

Умножив (32) на M_i и просуммировав, получим

$$\frac{\sum_i M_i^2 n_i}{\sum_i M_i n_i} \frac{(1 - v\rho)\,\omega^2}{RT} - \frac{1}{rn}\frac{\partial n}{\partial r} = 0, \tag{33}$$

где $\frac{\sum_i M_i^2 n_i}{\sum_i M_i n_i} = M_w$, по определению, средневесовой молекулярный вес.

3 ОЦЕНКА ПОЛИДИСПЕРСНОСТИ

Выше была рассмотрена в основном седиментация монодисперсного вещества. Однако известно, что полимеры неоднородны по величине молекул. Наиболее полную картину полидисперсности дает кривая распределения по молекулярным весам. Однако экспериментальное нахождение кривой оказывается трудно осуществимым. Обычный метод построения интегральных и дифференциальных кривых распределения на основании данных фракционирования в значительной степени условен и даже при идеальном выполнении дает только приблизительную картину распределения.

Наиболее объективную и точную кривую распределения может дать метод седиментации.

Метод седиментационного равновесия дает возможность для различных способов усреднения молекулярного веса, а отсюда — и для получения формальных характеристик полидисперсности.

а) Методы нахождения кривой распределения

Для того чтобы от градиентных кривых, полученных методом скоростной седиментации, перейти к кривым распределения по молекулярным весам $\frac{dc}{dM} = f(M)$, нужно сначала пересчитать их на кривые распределения по константам седиментации $\frac{dc}{ds} = q(s)$, а затем последние пересчитать на кривые распределения по молекулярным весам, пользуясь найденным заранее соотношением между молекулярным весом и константой седиментации.

Строгая теория расширяющейся седиментирующей границы дана в работах Бреслера, Френкеля [10] и Вильямса, Болдуина и др. [11, 17]. Градиентную кривую полидисперсного полимера можно представить как результат наложения бесконечно большого числа градиентных кривых, соответствующих седиментирующим границам бесконечно узких фракций, входящих в состав полимера, седиментирующих с разной скоростью; за счет этого градиентная кривая несколько расширяется в ходе седиментации. Каждая из этих элементарных границ имеет свое уширение за счет диффузии. Поскольку седиментация и диффузия молекул не зависимы друг от друга, смещение ординат градиентной кривой, т. е. расстояние от середины распределения до точек на кривой распределения, складывается из смещения за счет диффузии ξ_D и смещения за счет полидисперсности ξ_s.

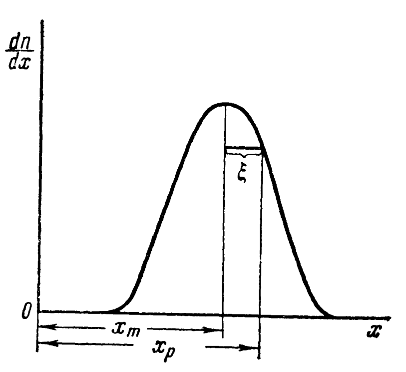


Рис. 95. Градиентная кривая из опыта по скоростной седиментации

Рассмотрим сначала уширение градиентной кривой за счет полидисперсности, полагая уширение за счет диффузии равным нулю (рис. 95). Смещению градиентной кривой $\xi = x_m - x_p$ соответствует смещение кривой распределения по константам седиментации $\rho_s = s_m - s_p = \Delta s$. Причем, поскольку $x = x_0 e^{\omega^2 ts}$ [см. уравнение (9)]:

$$\xi = x_m - x_p = x_m (1 - e^{\omega^2 t \Delta s}), \quad (34)$$

где x_m — положение максимума градиентной кривой.

Такова зависимость между смещением экспериментальной кривой и соответствующим смещением на кривой распределения по константам седиментации.

С достаточно хорошим приближением уравнение (34) можно написать в следующем виде:

$$\xi = x_m \omega^2 t \Delta s. \tag{35}$$

Таким образом, делением на величину $x_m\omega^2 t$ можно преобразовать абсциссы экспериментальной кривой в абсциссы кривой распределения по константам седиментации.

Ординаты кривой распределения по константам седиментации $\frac{dc}{ds}$ рассчитываются из экспериментальной кривой также простым умножением ординат экспериментальной кривой $\frac{dc}{dx}$ на постоянный множитель $x_m\omega^2 t$.

Такое простое преобразование экспериментальных кривых в кривые распределения по константам седиментации возможно только тогда, когда уширение границы за счет диффузии действительно исчезающе мало, по сравнению с уширением за счет полидисперсности, например для высокомолекулярного полимера с широким распределением. Описанным методом были найдены кривые распределения по константам седиментации и по молекулярным весам для полистирола [12] и для нитроцеллюлозы [13—15].

Однако чаще бывают случаи, когда уширение седиментационной кривой за счет диффузии соизмеримо с уширением за счет полидисперсности. В этом случае необходимо выделить уширение только за счет полидисперсности. Такое выделение возможно потому, что процесс диффузии седиментирующей границы протекает независимо от седиментации. Поскольку оба процесса независимы, то достаточно найти факторы, от которых оба процесса зависят по-разному; это позволит найти количественную характеристику для каждого из них в отдельности.

Гостинг [16] показал, что уширение (дисперсия) градиентной кривой за счет диффузии пропорционально корню квадратному из времени (с момента отрыва границы от мениска), в то время как уширение за счет полидисперсности пропорционально времени. Характеристикой ширины распределения является дисперсия, или стандартное отклонение ξ_0; для гауссовой кривой ξ_0 — смещение на высоте $\frac{1}{\sqrt{e}}$ максимальной ординаты (для симметричных кривых распределения максимальная ордината совпадает с центром распределения). Квадрат стандартного отклонения называется вторым моментом распределения. Если распределение является результатом наложения двух независимых распределений (как это имеет место в рассматриваемом случае), то по закону статистики второй момент результирующего распределения является суммой вторых моментов составляющих распределений. Следовательно, второй момент экспериментальной градиентной кривой $\overline{\xi}_0$ равен сумме моментов распределений за счет диффузии $\overline{\xi^2_{0D}} = 2D_\omega t$ и за счет полидисперсности $\overline{\xi^2_{0s}} = (x_m\omega^2 t \rho_{0s})^2$, где ρ_{0D} — стандартное отклонение кривой распределения седиментирующего образца по константам седиментации, т. е. искомая величина:

$$\overline{\xi^2_0} = \overline{\xi^2_{0D}} + \overline{\xi^2_{0s}} = 2D_\omega t + (x_m\omega^2 t \rho_{0s})^2. \tag{36}$$

Из уравнения (36) можно найти ρ_{0s}, если известен коэффициент диффузии и время начала эксперимента [11, 17]. Можно это сделать

и графически. Если построить график функции

$$\frac{\overline{\xi_0^2}}{2t} = D_w + \frac{\omega^4 \rho_{0s}^2}{2}(x_m^2 t) \quad \text{от} \quad x_m^2 t,$$

то пересечение прямой с осью ординат даст величину D_w, а из тангенса угла наклона можно рассчитать ρ_{0s}. Истинное время отрыва границы от мениска определяется из графика $\ln x_m \sim t$. Абсцисса с ординатой $\ln x_0$ на этом графике и будет начальным временем. Следует заметить, что этот метод требует предположения модельной функции распределения по константам седиментации для того, чтобы по второму моменту можно было бы воспроизвести кривую распределения. Если характер кривой неизвестен, то результатом эксперимента и расчета будет значение стандартного отклонения распределения, т. е. характеристика ширины распределения, или полидисперсности.

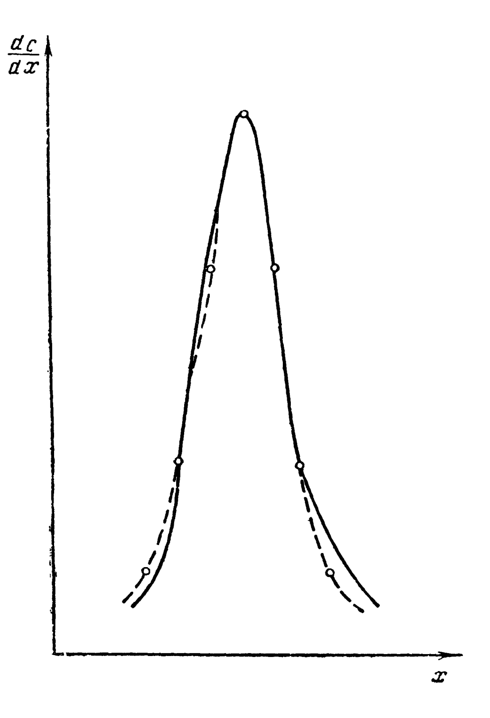


Рис. 96. Экспериментальная градиентная кривая из опыта по седиментации (————) и соответствующая гауссова кривая — — — — — [19]

При исследовании полидисперсности нефракционированного образца с неизвестным характером распределения необходимо больше сведений, чтобы получить кривую распределения. Хорошие результаты дает применение описанного метода к расчету распределения внутри фракции [10, 18].

Функция распределения по молекулярным весам внутри фракции близка, во всяком случае при небольшой ширине распределения, к гауссовому распределению. Это основное положение, доказуемое экспериментально, лежит в основе метода, предложенного Бреслером. Он показал, что, если распределение по молекулярным весам внутри фракций гауссово, то распределение по константам седиментации и коэффициентам диффузии в первом и достаточном приближении тоже гауссово. При этом различные средние молекулярные веса этой фракции практически совпадают (с отклонением не больше 10%) между собой и с наиболее вероятным молекулярным весом $\bar{M} : M_n \approx M_w \approx M$. То же относится и к константам седиментации и коэффициентам диффузии.

Экспериментальные градиентные кривые тоже должны быть гауссовыми, так как если есть два гауссовых распределения параметров, то их суммарное распределение будет тоже гауссово, а второй момент его равен сумме вторых моментов исходных кривых (см. стр. 150)

$$\overline{\xi_0^2} = \overline{\xi_{0s}^2} + 2Dt,$$

$$q_w(\xi) = \frac{\text{const}}{\sqrt{2\pi \overline{\xi_0^2}}} e^{-\frac{\xi^2}{2\overline{\xi_0^2}}}, \tag{37}$$

где $\xi = \Delta x$ смещения экспериментальной кривой относительно центроидальной ординаты (максимальной). На рис. 96 показано, что экспе-

риментальная градиентная кривая и соответствующая гауссова кривая практически совпадают. Это является достаточным экспериментальным доказательством сделанных выше предположений [19].

Весь дальнейший расчет коэффициента диффузии и стандартного отклонения за счет полидисперсности ρ_{0s} такой же, как по формуле (36). Из найденных графически или расчетным путем значений ρ_{0s} — стандартного отклонения распределения по константам седиментации

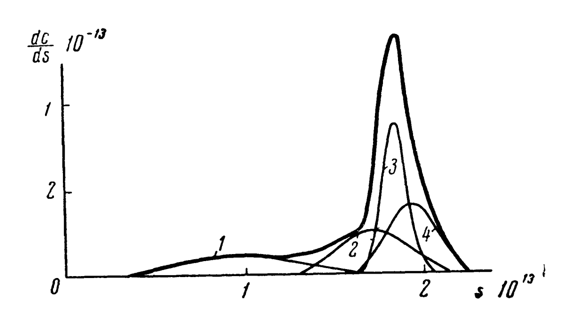


Рис. 97. Кривая МВР полиамида с мол. весом 16 000 [19]

внутри фракции,— воспроизводится гауссова кривая распределения по константам седиментации s (рис. 97):

$$q_w(s) = \frac{\text{const}}{\sqrt{2\pi\rho_{0s}^2}} e^{-\frac{\Delta s^2}{2\rho_{0s}^2}}. \qquad (38)$$

Кривая распределения по константам седиментации всего образца в целом получается суммированием распределений по фракциям, как показано на рис. 97 [20]. Этот метод наилучшим образом позволяет выявить детали распределения — наличие нескольких максимумов и т. п.

Для перехода от кривых распределения по константам седиментации к кривым распределения по молекулярным весам нужно экспериментально установить зависимость между s и M. В описанном выше методе это делается автоматически, так как для каждой фракции в тех же экспериментах находятся s, D, а следовательно, и M.

Таким образом, сочетание фракционирования с исследованием в ультрацентрифуге дает наиболее совершенный метод нахождения функции распределения по молекулярным весам. Однако фракционирование — процесс довольно трудоемкий, требующий чрезвычайной аккуратности в работе. Кроме того, даже при соблюдении всех мер предосторожности, часто в процессе фракционирования (при выделении фракций и, особенно, при высушивании их) полимер претерпевает необратимые изменения (деструкцию, сшивание под действием даже незначительных следов кислорода и невысокой температуры). Это может исказить всю картину распределения.

Метод Гостинга [16, 11] позволяет избежать фракционирования, сохраняя при этом возможность получения детальной картины распределения. Правда, детализация в этом методе ограничивается разрешающей способностью ультрацентрифуги. Пренебрегая уширением экспериментальной кривой за счет диффузии, можно написать:

$$q^*(s) = \varphi(x)\, x\omega^2 t = \frac{dc}{dx}\left(\frac{x}{x_0}\right)^2 \frac{\omega^2 x t}{c}. \qquad (39)$$

Однако, как известно, в этом распределении часть ширины кривой обусловливается диффузией, поэтому $q^*(s)$ обозначается, как кажущееся распределение, по константам седиментации. Из уравнения (36) следует, что диффузионное уширение растет пропорционально $\sqrt{t}$, а уширение за счет полидисперсности — пропорционально t. Поэтому при экстраполяции на бесконечное время диффузионное уширение отстает от уширения за счет полидисперсности и в пределе становится исчезающе малым. Таким образом, при экстраполяции уширения экспериментальной кривой на бесконечное время остается уширение только за счет полидисперсности.

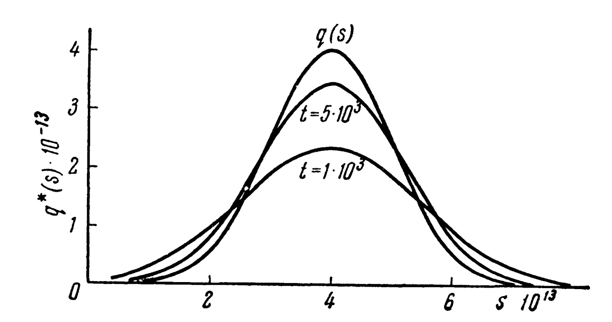


Рис. 98. Пример изменения функции $q^*(s)$ во времени [21]

Для расчета функция $q^*(s) = \frac{dc}{dx}\left(\frac{x}{x_0}\right)^2 \frac{\omega^2 xt}{c}$ экстраполируется на бесконечное время. Для этого кривая $q^*(s)$ делится горизонтальными линиями на 10—12 равных частей, ординаты точек пересечения их с кривой наносятся на график в зависимости от $\frac{1}{xt}$. Предельные значения $q^*(s)$ при $\frac{1}{xt} = 0$ равны $q(s)$, т. е. ординатам истинного распределения по константам седиментации.

На рис. 98 показано, как меняется кажущееся распределение во времени, приближаясь к истинному.

Мы описали несколько методов нахождения кривых распределения по константам седиментации. Переход к кривым распределения по молекулярным весам $f(M)$ требует установления зависимости между константами седиментации и молекулярными весами полимера. Для этого перехода существуют следующие уравнения:

1) для абсцисс:

$$s = \frac{M(1 - v\rho)}{Nf_s} = K_s M^{1-b}; \tag{40}$$

2) для ординат:

$$f(M) = q(s)\frac{ds}{dM}, \tag{41}$$

$$\frac{ds}{dM} = \frac{K_s}{M^b}(1 - b). \tag{42}$$

Если известны s и M для нескольких узких фракций (не меньше 10), то можно найти константы K^s и b в уравнении (40) и пересчитать ординаты кривой $q(s)$ в ординаты кривой $f(M)$. Напомним, что для нахождения молекулярного веса необходимо провести независимые измерения f_s — коэффициента молярного трения. Для этого измеряют коэффициент поступательной диффузии D.

Манделькерн и Флори [22] показали, что молярный коэффициент трения можно выразить через характеристическую вязкость. Тогда для расчета молекулярного веса достаточно измерить константу седиментации и характеристическую вязкость:

$$M = \left[\frac{N(1 - v\rho)}{\Phi^{1/3}p^{-1}}\right]^{3/2} s^{3/2}[\eta]^{1/2}. \tag{43}$$

Теоретически показано и экспериментально [22] подтверждено, что константа

$$\Phi^{1/3} \cdot p^{-1} = 2{,}5 \cdot 10^{-6}. \tag{44}$$

Шумейкер [23] дал подробный анализ такого расчета посредством комбинации измерений в ультрацентрифуге с измерениями характеристической вязкости или диффузии.

В развитие работы Шумейкера Френкель [24] рассматривает метод графического пересчета кривой $q(s)$ в $f(M)$: если получена кривая распределения по константам седиментации нефракционированного образца $q(s)$ и для него же интегральная кривая распределения по характеристическим вязкостям $w([\eta])$, построенная для нескольких (не меньше 10) узких фракций, то можно проинтегрировать кривую $q(s)$ и прямыми, параллельными оси абсцисс, графически разделить обе интегральные кривые на любое число отрезков-фракций. При этом каждой интегральной весовой доле $w([\eta])$ соответствует та же самая весовая доля $w(s) = \int q(s)ds$. Для каждой графически отделенной фракции по графикам находятся $[\eta]$ и s и по формуле (43) рассчитывают M. Таким образом можно найти параметры в уравнении (40) (а также, если нужно, в уравнении $[\eta] = KM^a$) и пересчитать дифференциальную кривую $q(s)$ в кривую $f(M)$.

б) Средние значения молекулярного веса и полидисперсность

Так как обычно измеряемые значения констант седиментации и коэффициентов диффузии являются средневесовыми, то среднее значение молекулярного веса, найденное по формуле Сведберга является так называемым двойным средневесовым и обозначается как

$$M_{ww} = \frac{\int_0^\infty M^{2-b} f_n(M)\, dM}{\int_0^\infty M^{1-b} f_n(M)\, dM}. \tag{45}$$

Анализ [24, 33] показывает, что M_{ww} по своей величине является промежуточным между M_n и M_w. Для линейных макромолекул в θ-растворителе

$$M_{ww} = \frac{1}{2}(M_n + M_w).$$

Метод равновесной седиментации позволяет рассчитывать средние моле кулярные веса любых порядков: M_n, M_w, M_z, M_{z+1} и т. п. [34]. Однако как показывает опыт, практически невозможно вычислить молекулярные веса выше 4-го порядка (M_{z+2}) просто потому, что для таких вычислений нужна бо́льшая точность измерений [34]. Вообще говоря, комбинируя несколько разных средних молекулярных весов, можно воспроизвести функцию МВР исследуемого полимера [24, 35—42]. При этом, чем боль-

ше имеется разных средних значений, тем ближе рассчитанная функция к инстинной.

Однако, как уже было сказано, практически нереально получить много средних значений молекулярного веса из-за сложности расчета вообще и из-за того, что по мере возрастания порядка молекулярного веса растет влияние ошибок измерения (почти в геометрической прогрессии).

Расчет значительно облегчается, если принять некую модельную функцию распределения, например, функцию Гаусса, логарифмическую и т. п. Тогда, зная среднечисловой, средневесовой и z-средний молекулярные веса, можно рассчитать параметры модельной функции: дисперсию и положение максимума распределения. Следует заметить, что метод в применении к нефракционированным полимерам чисто формальный, так как характер распределения обычно и является искомым [24, 28].

4. ЗАВИСИМОСТЬ КОНСТАНТЫ СЕДИМЕНТАЦИИ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ

Так же, как и при исследовании других свойств растворов полимеров, обычная процедура исключения концентрационных эффектов заключается в экстраполяции измеренных значений константы седиментации на бесконечное разбавление [25]. Многочисленные экспериментальные исследования показали, что лучше всего экстраполируется обратная величина s_0 [12, 14]:

$$\frac{1}{s_c} = \frac{1}{s_0}(1+kc). \tag{46}$$

Лауффер [26] показал, что произведение константы седиментации на относительную вязкость раствора при той же концентрации является постоянной величиной

$$s_0 = s_c \eta_{\text{отн.}\, c} \;.$$

Во всяком случае, если это постоянство и не всегда соблюдается, то произведение $s \cdot \eta_{\text{отн}}$ легче экстраполировать [15]. Влияние концентрационного эффекта в θ-растворителе полностью исключается [27].

Вопрос о влиянии концентрации на уширение седиментационной границы следует разделить на две части.

Во-первых, как уже было сказано, в кювете секторной формы имеет место так называемое центробежное разбавление, которое учитывается поправочным множителем $\left(\frac{x_0}{x_m}\right)^2$. При седиментации полидисперсного вещества более быстро седиментирующие (тяжелые) фракции разбавляются в кювете секторной формы очевидно быстрее, чем легкие. Однако этот эффект настолько невелик, что заметным образом не искажает исходного распределения. Поэтому обычно для полидисперсных веществ поправочным множителем служит тоже $\left(\frac{x_0}{x_m}\right)^2$ [2]. Если же есть необходимость более строгого учета центробежного разбавления, это можно сделать, умножая каждую выбранную ординату седиментационной кривой $\left(\frac{dc}{dx}\right)_{x_i}$ на $\left(\frac{x_0}{x_i}\right)^2$ [28].

Во-вторых, зависимость седиментации от концентрации приводит к тому, что более легкие фракции оказываются, в ходе седиментации, в области более низкой концентрации и должны седиментировать несколько быстрее, чем это полагалось бы им при исходной концентрации, в то же время более тяжелые фракции седиментируют при концентрации, близкой к исходной. За счет этого происходит некоторое сужение седиментирующей границы [29—31].

Однако опыт показывает, что, по невыясненным причинам, практически этого сужения почти не происходит. Во всяком случае, оно гораздо меньше ожидаемого и в той области концентраций, в которой обычно ведутся исследования, им можно пренебречь [26].

Есть попытки объяснить это явление тем, что отдельные фракции полимера текут как бы сквозь пористую среду, образованную остальными фракциями в гомогенной области [32]. Поэтому влияние концентраций определяется общей концентрацией.

На основании сказанного можно сделать вывод [28], что при расчете молекулярновесового распределения из распределения по константам седиментации влияние концентрации учитывается автоматически, если зависимость константы седиментации от молекулярного веса $s_c = AM^{1-b}$ найдена при той же концентрации, при которой получено распределение $q(s)$.

Литература

1. Н. А. Фигуровский. Седиментометрический анализ. М.— Л., Изд-во АН СССР, 1948.
2. The Svedberg, K. O. Pedersen. The Ultracentrifuge. Oxford, 1940.
3. S. J. Singer. J. Polymer Science, **2**, 290 (1947).
4. G. Kegeles. J. Am. Chem. Soc., **74**, 5532 (1952).
5. E. Pickels, W. Harrington, H. Schachman. Proc. Nat. Acad. Sciences, USA, **38**, 943 (1952).
6. G. Meyerhoff. Makromol. Chem., **15**, 68 (1955).
7. M. Gehatia. Makromol. Chem., **37**, 85 (1960); Koll. Z., **167**, 4 (1959).
8. K. Nachtigale, G. Meyerhoff. Makromol. Chem., **33**, 85 (1959).
9. W. J. Archibald. Ann N. Y. Acad. Sci., **4B**, 211 (1952); J. Phys. Coll. Chem., **51**, 1204 (1947); J. Appl. Phys., **18**, 362 (1947).
10. С. Е. Бреслер, С. Я. Френкель. ЖТФ, **23**, 1502 (1953).
11. I. W. Williams, R. L. Baldwin, W. M. Sounders, Ph. G. Squire. J. Am. Chem. Soc., **74**, 1542 (1952).
12. R. S. Signer, H. Gross. Helv. Chim. Acta, **17**, 726 (1934).
13. P. O. Kinell, B. Rånby. Advances in colloid Chemistry, vol. 3. New York, 1950, p. 161.
14. I. Jullander. Arkiv Kem. Mineralog. Geol., **A21**, 142 (1945).
15. I. Jullander. J. Polymer Science, **2**, 332 (1947).
16. L. I. Gosting. J. Am. Chem. Soc., **74**, 1548 (1952); L. Miller, F. Hamm. J. Phys. Chem., **57**, 110 (1953).
17. R. L. Baldwin, I. W. Williams. J. Am. Chem. Soc., **72**, 4325 (1950).
18. С. Е. Бреслер, В. В. Коршак, С. А. Павлова, П. А. Финогенов. ДАН СССР, **87**, 961 (1952).
19. С. Е. Бреслер, В. В. Коршак, С. А. Павлова, П. А. Финогенов. Изв. АН СССР, ОХН, **1954**, 354.
20. С. Е. Бреслер, И. Я. Поддубный, С. Я. Френкель. ЖТФ, **23**, 1521 (1953).
21. L. I. Gosting. J. Am. Chem. Soc., **74**, 1551 (1952).
22. L. Mandelkern, P. J. Flory. J. Chem. Phys., **20**, 212, 1392 (1952).
23. V. Schumaker. J. Polymer Science, **38**, 343 (1959).
24. С. Я. Френкель. Высокомолек. соед., **2**, 731 (1960).
25. F. P. Zapp, R. L. Baldwin. Ind. Eng. Chem., **38**, 948 (1946).
26. M. A. Lauffer. J. Am. Chem. Soc., **66**, 1195 (1944).
27. H.-J. Cantow. Makromol. Chem., **30**, 169 (1959).
28. С. Я. Френкель. Усп. физ. наук, **13**, 161 (1954).
29. A. McFarlan. Biochem. J., **29**, 407, 460 (1935).
30. R. L. Baldwin. J. Am. Chem. Soc., **76**, 402 (1954).
31. J. W. Williams. J. Polymer Science, **12**, 357 (1954).
32. A. Ogston, J. Tessler. Trans. Farad. Soc., **47**, 667 (1951).
33. G. Meyerhoff. Z. Elektrochem., **61**, 1249 (1957).
34. M. Wales. J. Phys. Coll. Chem., **52**, 235 (1948).
35. F. Billmeyer, W. H. Stockmayer. J. Polymer Science, 5, 121 (1950).
36. G. Herdan. J. Polymer Science, **10**, 1 (1953).
37. M. Wales, J. W. Williams, I. O. Thompson, R. H. Thompson, R. H. Ewart. J. Phys. Coll. Chem., **52**, 983 (1948).
38. M. Wales, F. Adler, K. Van Holde. J. Phys. Coll. Chem., **55**, 145 (1951).
39. M. Wales. J. Appl. Phys., **22**, 735 (1951).
40. E. O. Kraemer, W. D. Lansing. J. Am. Chem. Soc., **55**, 4319 (1933).
41. H. Mosimann. Helv. Chim. Acta, **26**, 61 (1943).
42. G. V. Schulz. Zeit. Phys. Chem., **B43**, 25 (1939).

Глава VI

ОСМОМЕТРИЯ

1. ВВЕДЕНИЕ

Измерение молекулярного веса методом осмометрии основано на том, что осмотическое давление (P) пропорционально числу находящихся в данном объеме раствора (V) грамм-молекул растворенного вещества (n). Эта пропорциональность количественно выражается уравнением Вант-Гоффа:

$$PV = nRT \tag{1}$$

Выразив n через весовую концентрацию c и молекулярный вес $\overline{M}_n$,

$$n = \frac{cV}{\overline{M}_n}$$

и подсчитав его значение в уравнение (1), получим:

$$\frac{P}{c} = \frac{RT}{\overline{M}_n}. \tag{2}$$

Уравнение (2) выражает непосредственную зависимость между среднечисловым молекулярным весом и осмотическим давлением раствора. Некоторые свойства растворов, например повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания (ΔT), также находятся в прямой зависимости от числа растворенных частиц:

$$\frac{\Delta T}{c} = \frac{K}{\overline{M}_n}, \tag{3}$$

где K — эбулиоскопическая или криоскопическая постоянная растворителя.

Уравнения (1)—(3) справедливы лишь для идеальных растворов, т. е. для тех растворов, в которых нет взаимодействия между молекулами. Применение этих уравнений для реальных растворов при конечной (отличной от нуля) концентрации ведет к большим ошибкам.

Опытным путем было установлено, что при небольших концентрациях (<1%) P/c (или $\Delta T/c$) изменяются линейно с ростом концентрации. Следовательно, возможна экстраполяция (аналитическая или графическая) экспериментальных данных для нахождения значения P/c при $c = 0$ (рис. 99):

$$\lim_{c \to 0} P/c = RT/\overline{M}_n. \tag{4}$$

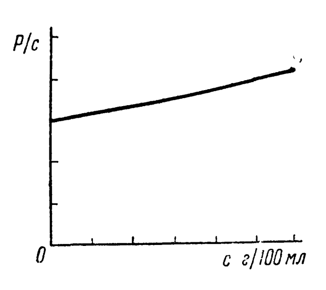


Рис. 99. Зависимость P/c от c для растворов полимера

Теоретическое обоснование существования приблизительно линейной зависимости P/c (или $\Delta T/c$) от концентрации дали, независимо друг от друга, Флори [1] и Хаггинс [2] путем статистической обработки термодинамических свойств линейных макромолекул в растворе.

В настоящее время для определения молекулярных весов полимеров используют как непосредственное измерение осмотического давления (осмотический метод), так и эбулиоскопический, криоскопический методы и различные варианты метода изотермической дистилляции (см. гл. VII).

2. ОСМОТИЧЕСКИЙ МЕТОД

В настоящее время наиболее распространенным методом определения среднечисловых молекулярных весов полимеров можно считать осмотический метод. Аппаратура для измерения осмотического давления хорошо разработана, и метод доведен до большой точности. Определения можно проводить в широком интервале молекулярных весов, от 30 000 до 500 000.

Применение осмотического метода для характеристики полимеров с мол. весом выше 500 000 требует особых предосторожностей и введения ряда поправок, так как чем больше молекулярный вес растворенного вещества, тем меньше осмотическое давление раствора. При очень малой величине осмотического давления могут возникнуть большие ошибки из-за неточности измерения его величины, колебаний температуры и других причин.

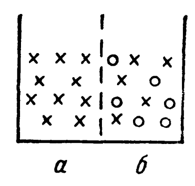


Рис. 100. Схематическое изображение растворителя (×) и растворенного вещества (○) [3]

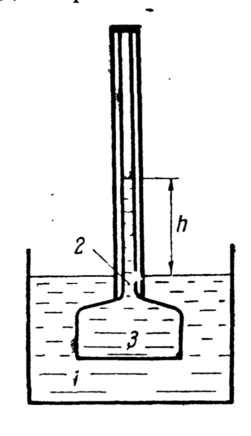


Рис. 101. Принципиальная схема осмометра [3]

1 — растворитель; 2 — раствор; 3 — полупроницаемая мембрана

При измерении молекулярных весов ниже 30 000 применяются специальные мембраны [60].

Согласно закону Вант-Гоффа, осмотическое давление не зависит от строения молекулы растворенного вещества, его химических свойств, от растворителя, а зависит только от числа растворенных частиц. Закон Вант-Гоффа можно иллюстрировать следующим примером (рис. 100).

Если между раствором (*б*) и растворителем (*а*) поместить полупроницаемую мембрану (перегородку, проницаемую только для молекул растворителя), как показано на рис. 100, то молекулы растворителя будут свободно проникать через мембрану в обе стороны. При этом скорость диффузии растворителя через мембрану со стороны растворителя будет тем больше, чем выше концентрация растворенного вещества. Очевидно, что в результате этого раствор *б* будет разбавляться до тех пор, пока концентрация его не будет равна нулю, т. е. до бес-

конечности. Для того чтобы предотвратить разбавление раствора, требуется, чтобы раствор находился под некоторым давлением P, препятствующим избыточному переходу молекул растворителя в него. Давление P называется осмотическим давлением [см. уравнение (1)].

Если раствор (или растворитель, или тот и другой) поместить в ячейку, сверху открытую, и отделить его от растворителя полупроницаемой мембраной (рис. 101), то в результате осмоса (избыточной диффузии растворителя в сторону раствора) объем раствора будет увеличиваться. Возникнет разность уровней между объемами раствора и растворителя, которая будет оказывать давление на мембрану со стороны раствора. Когда это давление будет равно осмотическому, наступит так называемое мембранное равновесие и процесс осмоса прекратится. В этом, собственно, и заключается принцип непосредственного измерения осмотического давления.

Для того чтобы уменьшить время измерения осмотического давления, верхнюю часть ячейки соединяют с капилляром, как показано на рис. 101. Это позволяет свести до минимума количество растворителя, которое должно продиффундировать через мембрану, чтобы уровень раствора в капилляре поднялся над уровнем растворителя на нужную высоту h.

Так как закон Вант-Гоффа справедлив только для идеальных растворов, а в случае реальных растворов он справедлив только при их бесконечном разбавлении, измерения осмотического давления следует проводить при нескольких концентрациях и полученные значения экстраполировать на бесконечное разбавление.

3. ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ И КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРА ПОЛИМЕРА НА ВЕЛИЧИНУ ОСМОТИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ (ВТОРОЙ ВИРИАЛЬНЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ A_2)

Опыт показал, что при малых концентрациях зависимость удельного осмотического давления P/c от концентрации c линейна. Эту зависимость можно выразить в вириальной форме [1, 2, 4, 5, 8, 9]:

$$P/c = RT(A_1 + A_2c + A_3c^2 + \ldots), \qquad (5)$$

где A_1 — первый вириальный коэффициент:

$$A_1 = \frac{1}{\overline{M}n}. \qquad (6)$$

Значение второго вириального коэффициента A_2 зависит от ряда факторов: от величины молекулярного веса полимера, взаимодействия между молекулами полимера и растворителя, строения макромолекулы и т. п. Многие авторы пытались найти количественное выражение этой зависимости, используя для этого различные модельные представления, в большей или меньшей степени соответствующие реальным растворам.

Как показал опыт, зависимость второго вириального коэффициента от молекулярного веса выражается следующим уравнением [4]:

$$A_2 = c\,M^{-\alpha}. \qquad (7)$$

Ишихара и Каяма [6] и позднее Шульц и Краубнер [7] показали, что значение в этом уравнении связано с набухаемостью полимера в данном растворителе.

Теоретическое значение α обычно близко к среднему экспериментальному значению , равному 0,23.

Уравнение (7) хорошо удовлетворяет, например, экспериментальным данным для полиметилметакрилата в ацетоне, полибутилацетата в диоксане, но неприменимо для нитроцеллюлозы в ацетоне и полистирола в толуоле и бензоле.

Величина второго вириального коэффициента, как показывает опыт, зависит от структуры макромолекулы [8—12]. Например, увеличение разветвленности (при постоянном молекулярном весе) сопровождается уменьшением величины A_2. С этим согласуются и теоретические предпосылки, основанные на теории разбавленных растворов Флори.

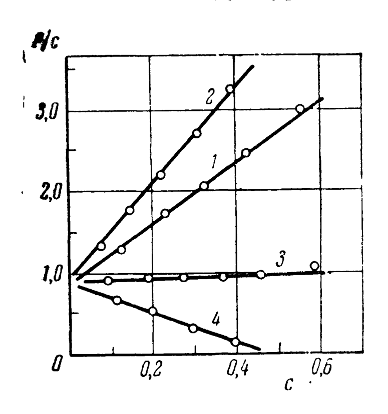


Рис. 102. График зависимости осмотического давления от концентрации для полистирола в различных растворителях [14]

Кригбаум [3, 10] показал, что для характеристики разветвленности можно, например, использовать отношение вторых вириальных коэффициентов для линейного (A_2) и разветвленного (A_2^*) образцов полимера с одинаковыми молекулярными весами. Этот метод характеристики основан на использовании полуэмпирического соотношения между характеристической вязкостью в любом растворителе ([η]) и в θ-растворителе ([η]) и вторым вириальным коэффициентом:

$$[\eta]-[\eta]_\theta = 3\left(\frac{134}{105}\right)\left(\frac{3}{2P}\right)^{3/2}(\Phi/N)\,A_2M,$$

где Ф — константа Флори; N — число Авогадро.

Влияние природы растворителя на значение второго вириального коэффициента рассматривал Накаяма [13] на примере поливинилацетата в ацетоне и в бензоле и Бадглей и Марк [14] — на примере полистирола в различных растворителях. Они показали, что величина $(P/c)_{c=0}$ не зависит от растворителя, тогда как величина второго вириального коэффициента A_2 зависит (рис. 102). В термодинамически «хороших» растворителях взаимодействие между молекулами растворителя и растворенного полимера больше, чем между молекулами полимера. Макромолекулярный клубок как бы набухает, и статистические линейные размеры клубка оказываются больше размеров гауссова клубка [15] (см. гл. IX). В этом случае A_2 имеет положительное значение (кривые *1* и *2*). Кривая *1* относится к раствору полистирола (с мол. весом 100 000) в метилэтилкетоне.

В термодинамически «плохом» растворителе энергия взаимодействия между молекулами растворителя превосходит энергию взаимодействия растворитель — полимер (кривые *3* и *4*); взаимодействие между звеньями полимерной цепи будет больше, чем взаимодействие полимер — растворитель. Длинные цепи молекул полимера будут стремиться свернуться в клубок. Линейные размеры такого клубка меньше, чем в «хорошем» растворителе. При этом A_2 приближается к нулю.

4. ОСМОМЕТРЫ

Осмотическое давление может быть определено двумя способами: статическим и динамическим.

Статический метод основан на измерении высоты столба раствора в капилляре после установления равновесия между раствором и растворителем. Он сравнительно прост, но вследствие длительности определения может происходить деструкция растворенного полимера под действием тепла и активных групп, что приводит к повышению содер-

жания низкомолекулярных частиц. Кроме того, при длительном соприкосновении раствора полимера с полупроницаемой мембраной последняя может адсорбировать растворенное вещество и, таким образом, понижать концентрацию полимера в растворе.

Динамический метод основан на том, что осмотическое давление компенсируется точно измеряемым противодавлением.

Основным преимуществом динамического метода является быстрота измерений, но при применении данного метода необходимо соответственно укреплять мембрану, чтобы свести к минимуму эффект прогиба мембраны, «баллон-эффект» [16].

На многих осмометрах можно измерять осмотическое давление как статическим, так и динамическим методом. Например, на осмометрах с двумя ячейками для динамического определения используют следующий прием [23]: сначала уровень в правом капилляре устанавливают

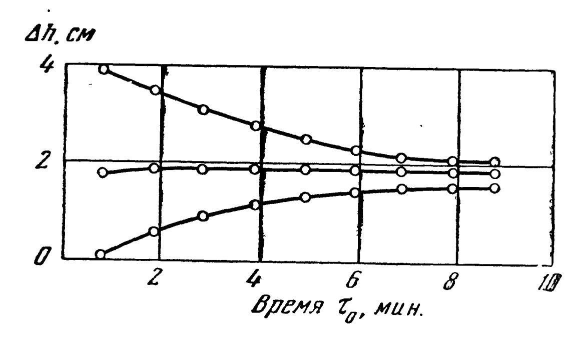


Рис. 103. Графический метод определения равновесного уровня в капиллярах осмометра [23]

несколько выше предполагаемой равновесной точки и наблюдают понижение мениска во времени, причем отсчеты производят через каждую минуту в течение 10—20 мин. (уровень растворителя в левом капилляре остается во время измерения практически неизменным); затем мениск в правом капилляре опускают несколько ниже точки равновесия и отмечают повышение мениска во времени. Обе кривые, как видно из рис. 103, асимптотически приближаются к равновесной точке; падающая и восходящая кривые изображаются на графике так, чтобы точки с равным наклоном отвечали одному моменту времени τ, после чего наносят полусуммы значений соответствующих точек в зависимости от времени. Полученная общая асимптота определяет равновесный уровень в правом капилляре (см. рис. 103).

Для статического определения данный осмометр после установления нулевой точки и наполнения правой полуячейки исследуемым раствором оставляют на 2—3 часа в покое с целью добиться равномерного распределения по обе стороны мембраны низкомолекулярных примесей, присутствие которых в исследуемом растворе всегда возможно. Затем устанавливают на ожидаемую высоту уровень в капилляре и через каждые 30 мин. производят отсчеты высоты менисков. Измерения продолжают до тех пор, пока разность уровней не становится постоянной — в пределах ±0,01 *см/час*. Равновесие устанавливается, как правило, через 6—8 час. после наполнения осмометра. Полученные таким образом значения осмотического давления часто более точно воспроизводимы, чем соответствующие динамические величины.

Если осмометр имеет одну ячейку, а не две, то сущность измерения как динамическим, так и статическим методом остается той же самой.

Большинство описанных в литературе осмометров можно условно, по способу закрепления мембраны, разбить на следующие типы: осмометры с горизонтальной мембраной — осмометры типа Шульца; осмометры с вертикальной мембраной (одной или двумя) — осмометры типа Герцога.

Разновидности этих типов осмометров, применяющиеся для специальных целей или имеющие оригинальную конструкцию, исключающую применение органических мембран, сведены в раздел «Прочие осмометры». В этом разделе рассматриваются осмометры со стеклянной мембраной, осмометры с идеальной полупроницаемой перегородкой, выполняющей роль мембраны, осмометры для измерений при высоких температурах, осмометры для концентрированных растворов полимеров и т. д. Кроме того, для определения осмотического давления можно применять осмотические весы.

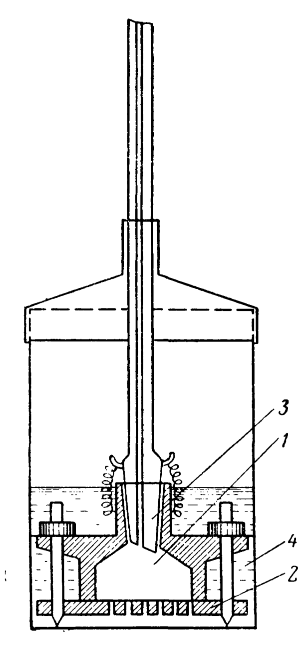


Рис. 104. Осмометр Шульца [17]

Так как в настоящее время в литературе описано очень много осмометров всех типов, ниже приводятся конструкции осмометров — родоначальников основных типов. Наиболее совершенные, современные осмометры будут описаны подробно.

а) Осмометры с горизонтальной мембраной

Осмометр Шульца

В 1936 г. Шульц [17] предложил осмометр с горизонтальной мембраной (рис. 104).

Осмометр выполнен из стекла и металла. Рабочая ячейка *1* диаметром 3—4 *см* и емкостью около 10 *мл* изготовлена из нержавеющей стали или хромированной латуни. Ячейку прикрепляют шестью винтами к пластинке *2*, средняя часть которой имеет отверстия диаметром 1 *мм* на близком расстоянии друг от друга. В собранном приборе нижний край ячейки плотно прижимает полупроницаемую мембрану к пластинке-сетке. Промывку ячейки раствором и ее наполнение производят через верхнее отверстие *3*, в которое затем вставляют пришлифованную капиллярную трубку длиной 50 *см*, имеющую просвет 1 *мм*. Избыток раствора должен вытесняться через край шлифа, а не через верхнее отверстие капиллярной трубки, для чего при вставлении капилляра верхний конец его зажимают пальцем. Заполненную раствором ячейку тщательно промывают снаружи растворителем и вставляют в стакан *4* с растворителем. Стакан закрывают пришлифованной крышкой, среднее отверстие которой достаточно плотно прилегает к капилляру во избежание испарения растворителя. Затем весь прибор вставляют в термостат с автоматической регулировкой температуры (колебания не более ±0,05° С).

Осмометр Вагнера

Изображенный на рис. 105 осмометр Вагнера [18] является видоизмененным осмометром Шульца. Он применяется для исследования ряда высокополимеров в разнообразных растворителях. Измерения проводят статическим методом.

Достоинством прибора Вагнера является прозрачность толстостенного стеклянного резервуара *1* и применение цилиндра с притертой

пробкой, вмещающего весь прибор и обеспечивающего строго вертикальное положение капилляра. Деления на капилляре наносить не обязательно: можно пользоваться катетометром.

Стеклянный резервуар *1*, со стенками толщиной 4 *мм*, соединяется на шлифе с капилляром *2*, имеющим внутренний диаметр около 0,7 *мм*. Металлические части состоят из основной плитки *3*, прижимной шайбы *4* и стягивающих их болтиков. Металлические части желательно изготовлять либо из нержавеющей стали, либо из никеля, причем последний предпочтительнее. Во многих случаях можно пользоваться латунью.

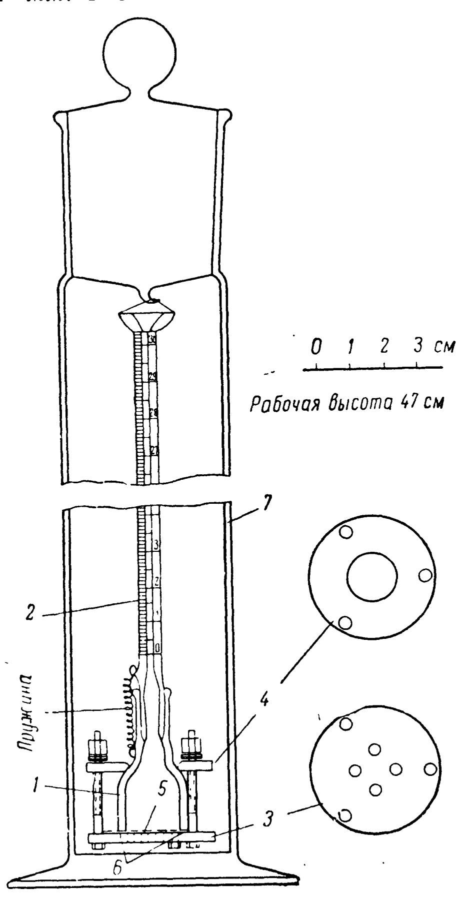


Рис. 105. Осмометр Вагнера [18]

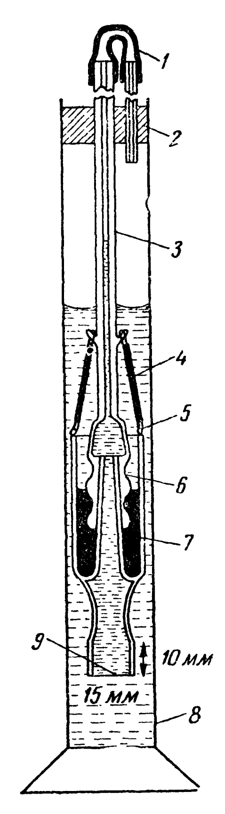


Рис. 106. Осмометр Френча и Эварта [19]

1 — соединительная трубка из поливинилового спирта; *2* — пробка; *3* — капилляр длиной 200 *мм*, диаметром 1 *мм*; *4* — пружина; *5* — крючок с петлей; *6* — шлиф 10/30; *7* — ртуть; *8* — цилиндр 250×30 *мм*; *9* — мембрана

Основание должно быть перфорировано, как показано на рис. 105. Мембрану *5* помещают на подложке из беззольной фильтровальной бумаги *6*. Основание камеры *1* должно быть выверено на стеклянной пластинке, отшлифовано наждачным порошком (тонкость помола 1600 меш).

Собранный и заполненный прибор тщательно промывают снаружи растворителем и опускают в цилиндр *7*, наполненный растворителем.

Время, необходимое для установления равновесия, на осмометре Вагнера достигает 8—24 час., в зависимости от температуры растворителя, начального уровня в капилляре и проницаемости мембраны.

Осмометр Френча—Эварта

Френч и Эварт [19] видоизменили осмометр Вагнера. С целью увеличения герметичности осмометра мембрана в их приборе приклеивается к стеклянной части при помощи клея (рис. 106).

В качестве мембраны используют целлофановую пленку толщиной 25 μ, которой дают набухать в 57—64%-ном растворе $ZnCl_2$ или 40%-ном растворе NaOH. После этого пленку промывают водой и затем вновь выдерживают ее для набухания в смеси равных объемов этиленгликоля и воды. Конечная толщина пленок 75 μ. Для приклеивания мембраны применяют клей, приготовленный из 30 *г* поливинилового спирта и 100 *мл* воды. Перед приклеиванием мембрану смачивают триэтиленгликолем, что обеспечивает сохранение постоянной ее проницаемости.

Ячейку осмометра (емкостью 5 *мл*), после приклеивания к ней мембраны, оставляют высушиваться при комнатной температуре в течение 16 час. и затем 15 мин. нагревают до 100° С.

Позднее Догадкин и др. [20] несколько модифицировали осмометр Френча и Эварта. В ячейке осмометра Догадкина края для приклеивания мембраны более широкие, что обеспечивает бо́льшую герметичность прибора. Кроме того, была предложена иная методика приклеивания мембраны.

Мембрану, обработанную спиртом, приклеивают водным раствором поливинилового спирта. Склеивающий слой затем нагревают в течение 20 мин. при 70—100° С, причем мембрану прижимают небольшим грузом. Приклеенную таким образом мембрану промывают растворителем и хранят в нем до начала опыта.

б) Осмометры с вертикальными мембранами

Осмометры с одной вертикальной мембраной

Осмометр Герцога

Впервые осмометр с вертикальной мембраной (рис. 107) был предложен Герцогом [21].

Мембрану зажимают между двумя металлическими рамами *5* (75×15×75 *мм*). Каждая рама имеет отверстия *6*, в которые на замазке вставляют капиллярные трубки *4*. В качестве замазки служит смесь, состоящая из 3 ч. TlCl, 4 ч. AgCl и 6 ч. AgJ. Эта смесь плавится при 131° С. Она нерастворима в воде и обычных органических растворителях.

Осмометр Фусса—Мида

Фусс и Мид [22] предложили металлический осмометр (рис. 108), по принципу действия напоминающий осмометр Герцога, с одной вертикальной мембраной, но с иной конструкцией ячейки и удачным креплением для мембраны. Поэтому схема осмометра Фусса — Мида положена в основу многих осмометров, описанных в литературе, часть из которых будет рассмотрена здесь.

Ячейка осмометра Фусса — Мида состоит из двух круглых пластин-дисков из нержавеющей стали (*А*) с зажатой между ними мембраной, скрепленной по краям винтами. Лицевая сторона каждого диска имеет плоский кольцевой выступ шириной 13 *мм*, внешний диаметр которого равен 127 *мм*. Внутри этого кольца расположен ряд конических канавок (2 *мм* шириной и 2 *мм* глубиной), соединенных вертикальной канавкой, проходящей от входного до выходного отверстия каждой полуячейки. Лицевые стороны полуячеек плоско отшлифованы.

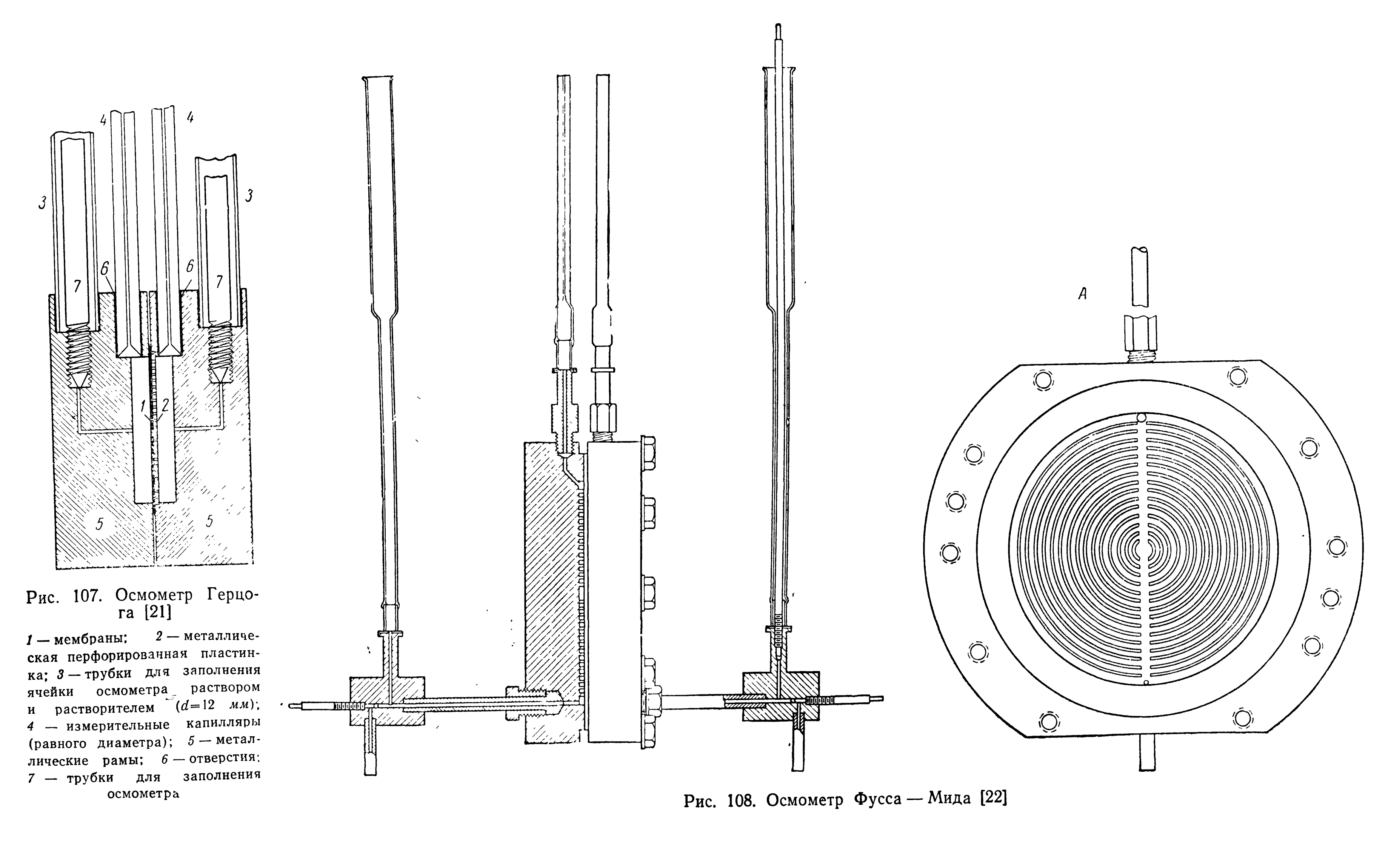


Рис. 107. Осмометр Герцога [21]

1 — мембраны; *2* — металлическая перфорированная пластинка; *3* — трубки для заполнения ячейки осмометра раствором и растворителем (d=12 *мм*); *4* — измерительные капилляры (равного диаметра); *5* — металлические рамы; *6* — отверстия; *7* — трубки для заполнения осмометра

Рис. 108. Осмометр Фусса — Мида [22]

Мембрана служит одновременно и прокладкой. Пластины снабжены направляющими штифтами, позволяющими точно совместить канавки обеих полуячеек.

Жуков, Поддубный и Лебедев [23] в схему прибора Фусса — Мида внесли некоторые конструктивные изменения. Основные преимущества их модели заключаются в следующем: она позволяет пользоваться как статическим, так и динамическим методом без применения специальных установок для сохранения противодавления; в связи с большой массой и, соответственно, большой тепловой инерцией прибор практически не реагирует на небольшие кратковременные колебания температуры в пределах 0,1°. Введенные в конструкцию прибора изменения дают возможность легко и быстро сменить мембрану и исключают возможность неравномерного сжатия мембраны[1].

Осмометр Хельфрица

Внимание многих авторов в последнее время направлено на уменьшение времени установления равновесия в осмометрах и на увеличение их герметичности.

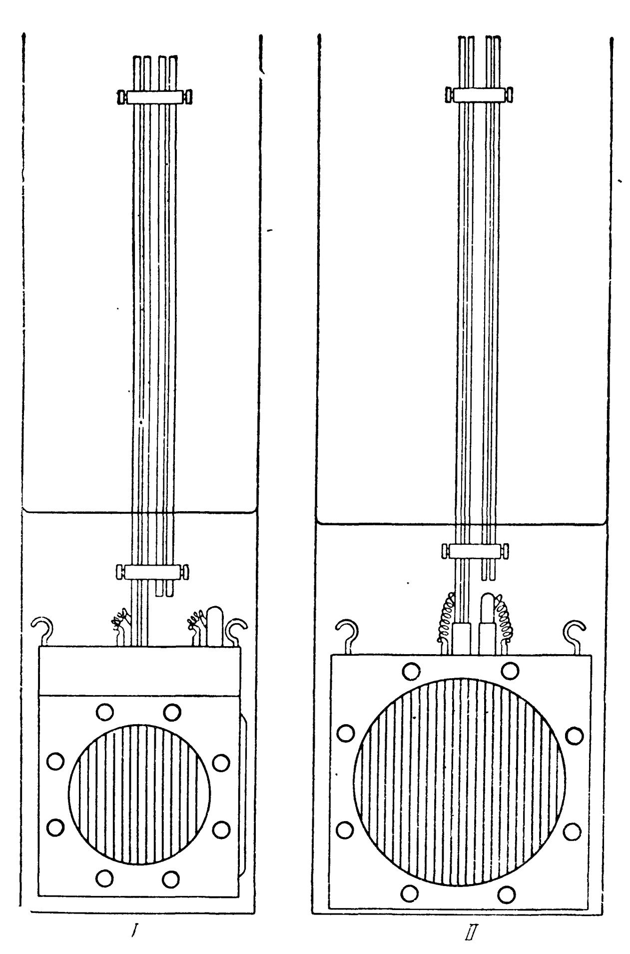


Рис. 109. Общий вид осмометров Хельфрица (тип I и II) [24]

[1] Подробности схемы осмометра Фусса — Мида и конструктивные изменения, внесенные Жуковым и др., нами не рассматриваются, так как эти осмометры из-за своей громоздкости в настоящее время применяются редко.

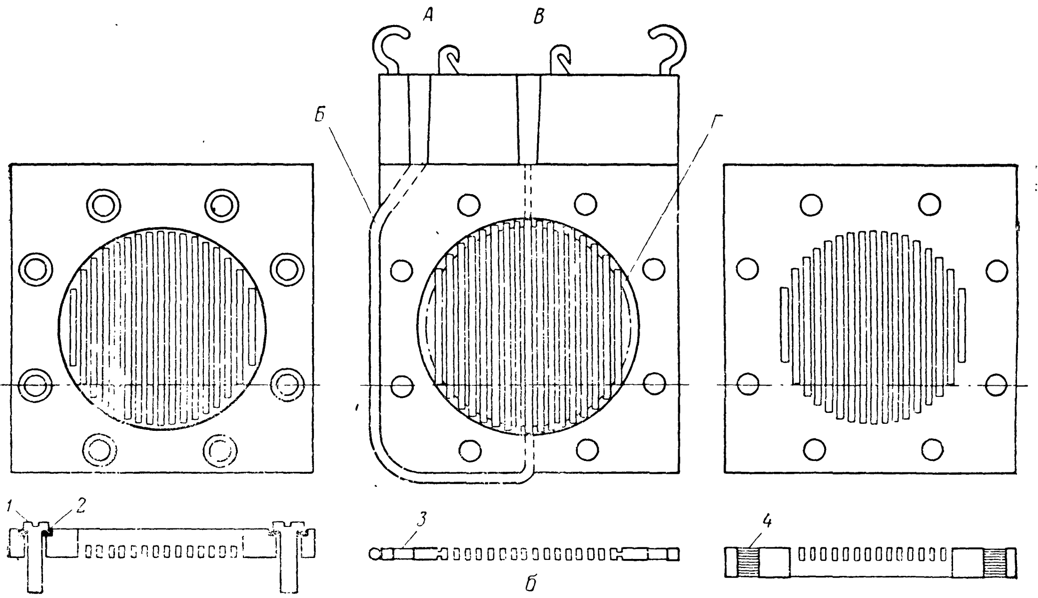


Рис. 110. Фланцы к осмометрам Хельфрица [24]

а — тип I; *б* — тип II (*1* — винт; *2* — шайба; *3* — отверстие; *4* — нарезка)

Хельфриц [24] описал металлический, очень герметичный, малогабаритный и дешевый в изготовлении осмометр, в котором время одного измерения не превышает 2—3 час.

Осмометр Хельфрица очень прост по конструкции, не имеет вентилей и кранов, и в нем можно проводить как статические, так и динамические измерения (рис. 109 и 110). В процессе заполнения данного осмометра, а также во время измерения непосредственно через мембрану можно наблюдать, что делается внутри ячейки, или обнаружить возникающие помехи (засорения, пузырьки воздуха).

Фланцы осмометра типа I (рис. 110, *а*) состоят из двух металлических пластинок (никелированная латунь), между которыми натягивается мембрана. Ячейки осмометра заполняют раствором через отверстие *А* (требуется всего 9,5 *мл* раствора). Раствор вливают в ячейку осмометра через трубку *Б*, находящуюся с задней стороны и прикрепляющуюся к самой нижней точке кольцевого паза, откуда раствор поступает по вертикальным пазам *Д*. Конус *А* после заполнения закрывают стеклянным шлифом. В конус *В*, который укрепляется в самой верхней части кольцевого паза, вставляют измерительный капилляр.

Фланцы осмометра типа II (рис. 110, *б*) состоят из трех никелированных латунных пластинок, между которыми натягивают две мембраны. Конус *А* служит для заполнения ячейки осмометра раствором (требуется 6,8 *мл* раствора). Раствор вливают в ячейку через трубку *Б*, проходящую сбоку от металлической средней пластинки. Трубка переходит в кольцевой паз *Г*. Раствор поднимается по вертикальным пазам до конуса *В*.

Ячейку осмометра при помощи соответствующих стержней, имеющих на конце ушки, вставляют в прямоугольную кювету (высотой 50 *см*) с растворителем (прямоугольную кювету можно заменить цилиндром), длина и ширина которой на несколько миллиметров больше размеров ячейки осмометра.

Капилляры (измерительный и для заполнения) закрепляют двумя винтовыми муфтами на расстоянии 1—2 *см*, параллельно друг другу.

Таблица 21

Результаты сравнительных измерений осмотического давления фракций полистирола на осмометрах Хельфрица и Шульца

Концентрация раствора полимера, *г/л*	*h, см*	$P \cdot 10^3$, *атм*	$P/c \cdot 10^3$
Осмометр Хельфрица			
7	1,58	1,315	0,188
12	3,45	2,870	0,239
Осмометр Шульца			
7	1,57	1,308	0,187
12	3,41	2,838	0,236

На описанных выше осмометрах Хельфриц измерил осмотическое давление фракций полистирола. Параллельно было измерено осмотическое давление этих же фракций в осмометре Шульца. В обоих случаях применяли мембраны ультрацеллафильтр пористый. Из табл. 21 видно, что оба типа осмометров дают одинаковые результаты.

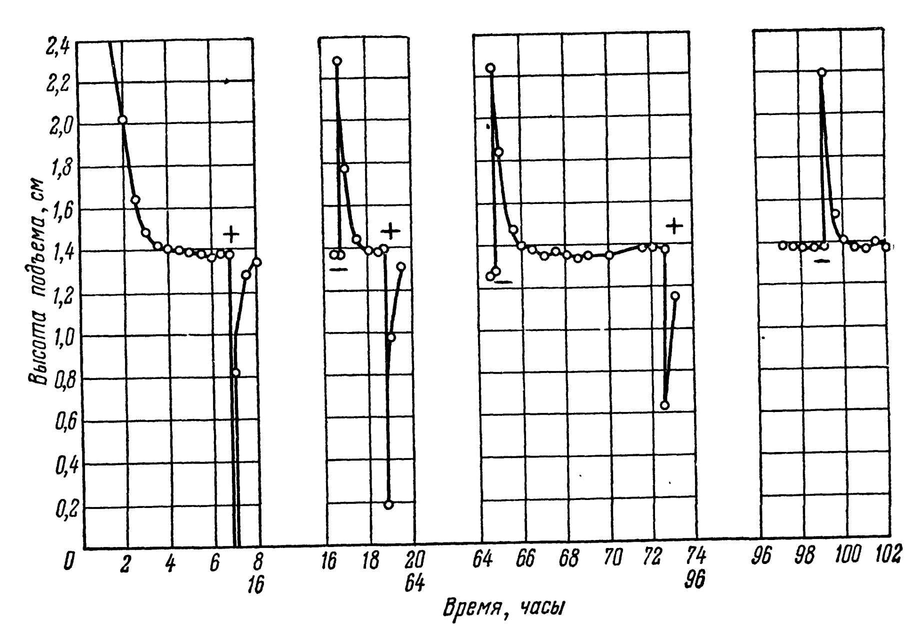


Рис. 111. Установление осмотического давления для фракций полистирола (мембрана ультрацеллафильтр пористый) [24]

(+) — растворитель прибывает; (—) — растворитель убывает

Для проверки воспроизводимости, при работе с осмометром Хельфрица, после того как равновесие уже установилось, при помощи пипетки добавляют или отбирают растворитель из кюветы. Равновесие устанавливается вновь при хорошей работе мембраны через 2—3 часа, причем получаются те же самые значения h (рис. 111).

Осмометры с двумя вертикальными мембранами

Осмометр Зимма — Мейерсона

Зимм и Мейерсон [26] и ряд других авторов [24, 27, 28] предложили осмометр с двумя вертикально закрепленными мембранами и со специальными приспособлениями, которые позволяют подбирать близко к требуемой высоту столба в измерительном капилляре. И то и другое значительно сокращает время достижения осмотического равновесия.

Осмометр Зимма — Мейерсона (рис. 112) состоит из цилиндрической ячейки *1*, изготовленной из толстостенной стеклянной трубки. Измерительный капилляр *2* имеет диаметр 0,5 *мм*. Другой капилляр *3*, с диаметром 2 *мм*, представляет собой трубку для заполнения осмометра и заканчивается сверху воронкой. Две мембраны *4* фиксируются на открытых концах ячейки при помощи перфорированных пластинок *5*. Отверстия *6* и цилиндрические круги *7* на перфорированной пластинке позволяют растворителю свободно проходить сквозь мембраны.

Ячейку емкостью 3 *мл* заполняют раствором через широкую трубку.

Мениск в измерительном капилляре может быть установлен в любое требуемое положение поднятием или опусканием металлического стержня *8*, диаметр которого близок (в пределах 0,1 *мм*) к внешнему диаметру трубки для наполнения. Осмометр может быть использован как для статических, так и для динамических измерений. При статических измерениях уровень в измерительном капилляре можно уста-

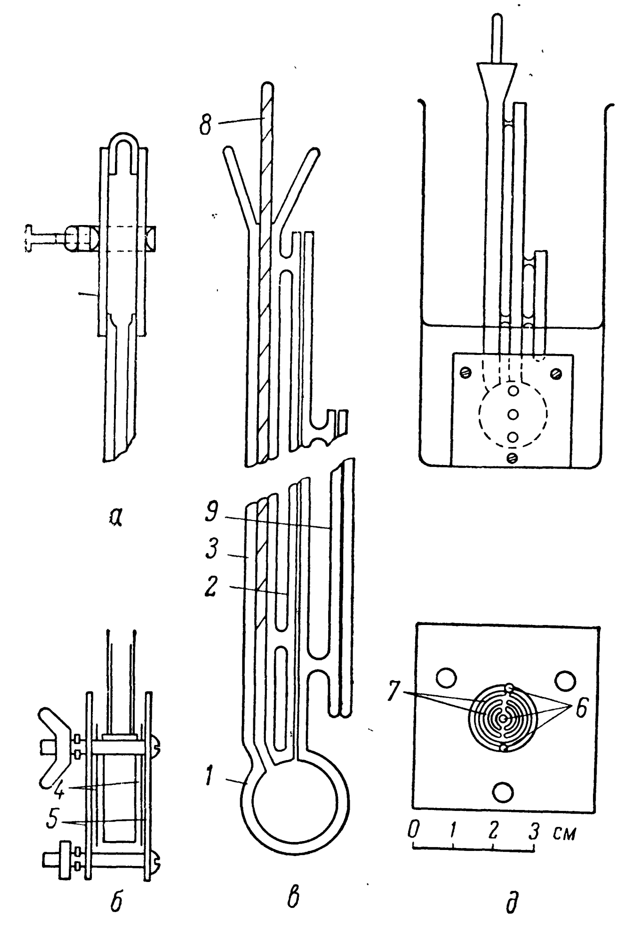


Рис. 112. Осмометр Зимма — Мейерсона [26]

а — устройство для установки уровня; *б* — ячейка в собранном виде; *в* — стеклянная часть ячейки; *г* — осмометр в собранном виде; *д* — перфорированная пластинка

новить в ожидаемое равновесное положение при помощи стержня *8*. Для растворов, которые корродируют металлический стержень, применяют специальное устройство *а*, при помощи которого также можно менять уровень в измерительном капилляре.

Ячейку, наполненную раствором, помещают в стеклянный цилиндр с растворителем. Капиллярная трубка *9* (короткая) имеет внутренний диаметр такой же, что и измерительный капилляр. Она служит для определения капиллярного поднятия растворителя.

Из рис. 113 видно, что на приборе Зимма — Мейерсона при статическом методе определения равновесие устанавливается за три часа. В последующих опытах равновесное значение воспроизводится в пределах 0,02 *см*.

Для того чтобы предотвратить испарение растворителя, в воронку капилляра для заполнения, в которую помещен металлический стержень, наливают ртуть.

Недостатком осмометра Зимма — Мейерсона является то, что размеры мембран не могут быть увеличены, так как при движении регулирующего стержня в капилляре для заполнения происходят колебания мембраны (она втягивается внутрь или расширяется) быстрее, чем происходит движение жидкости в измерительном капилляре.

Поскольку скорость установления равновесного осмотического давления зависит от отношения эффективной площади мембраны к радиусу капилляра, скорость измерения можно повысить или путем уменьшения диаметра капилляра, или путем увеличения эффективной площади мембраны.

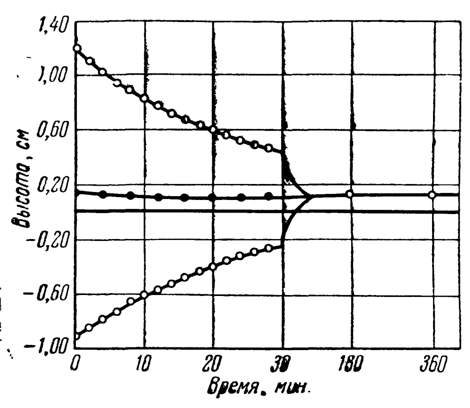


Рис. 113. Установление равновесия в системе полистирол — толуол (мембрана — денитрированный коллодий) [26]

○ — экспериментальные точки; ● — значение полусумм

Стабин и Иммергут [27] показали, что уменьшение диаметра капилляра до 0,1 *мм* приводит к понижению точности измерения вследствие того, что эффект действия капиллярных сил при этом становится значительным. Поэтому единственным путем увеличения скорости достижения равновесия является увеличение площади мембраны. Однако, если применять мембраны, площадь которых больше 3 *см*^{2}, имеется опасность, что такая мембрана прогнется.

Стабин и Иммергут предложили прибор, соединяющий в себе легкость сборки и компактность осмометра Зимма — Мейерсона, со специальным приспособлением, ограничивающим прогиб мембраны, что позволяет работать с мембранами большого диаметра.

Осмометр Стабина — Иммергута

На рис. 114 приведен осмометр Стабина и Иммергута в собранном виде, который является модификацией осмометра Зимма — Мейерсона. Ячейку можно заполнять и выливать из нее раствор посредством шприца с иглой, не удаляя осмометр из растворителя, что исключает опасность высыхания мембраны.

На рис. 115 приводится устройство фланцев осмометра. Мембрану прочно закрепляют между парой пластинок так, что при движении «регулирующего стержня» не происходит смещения мембраны. Пластины изготавливают из нержавеющей стали и снабжают их прокладками из тефлона.

На осмометре Стабина — Иммергута равновесие устанавливается очень быстро. С целью сравнения скорости установления равновесия в двух осмометрах, имеющих капилляры с одинаковыми диаметрами и мембраны с одинаковой проницаемостью, но отличающихся по размерам диаметра (2 *см* — стандартный осмометр Зимма — Мейерсона и 5 *см* — осмометр Зимма — Мейерсона, модифицированный Стабином и Иммергутом), были проведены измерения следующим образом [27]. Осмометры снаружи и внутри ячейки были наполнены дважды перегнанным толуолом. Мениски в измерительных капиллярах были установлены при помощи «регулирующего стержня» на 10 *см* выше менисков в сравнительных капиллярах. Регистрировали время, требуемое для того, чтобы Δh (разница уровней в измерительном капилляре и капилляре сравнения) уменьшилась в два раза по сравнению с первоначальным значением.

В стандартном осмометре Зимма — Мейерсона, при использовании в качестве мембраны целлофана с проницаемостью $p = 0{,}5 \cdot 10^{-4}$ *час/см*$^{-1}$ и капилляра с радиусом 0,2 *мм*, время установления $^1/_2$ равновесной высоты 45 мин.

В модифицированном осмометре (проницаемость мембраны $p=0{,}53 \cdot 10^{-4}$ *час/см*$^{-1}$; радиус капилляра 0,2 *мм*) время установления $^1/_2$ равновесной высоты только 6 мин.

Затем оба прибора заполняли 2%-ным раствором полистирола ($\overline{M}_n = 560\,000$) в толуоле (после соответствующего прополаскивания и выдерживания мембран в растворителе).

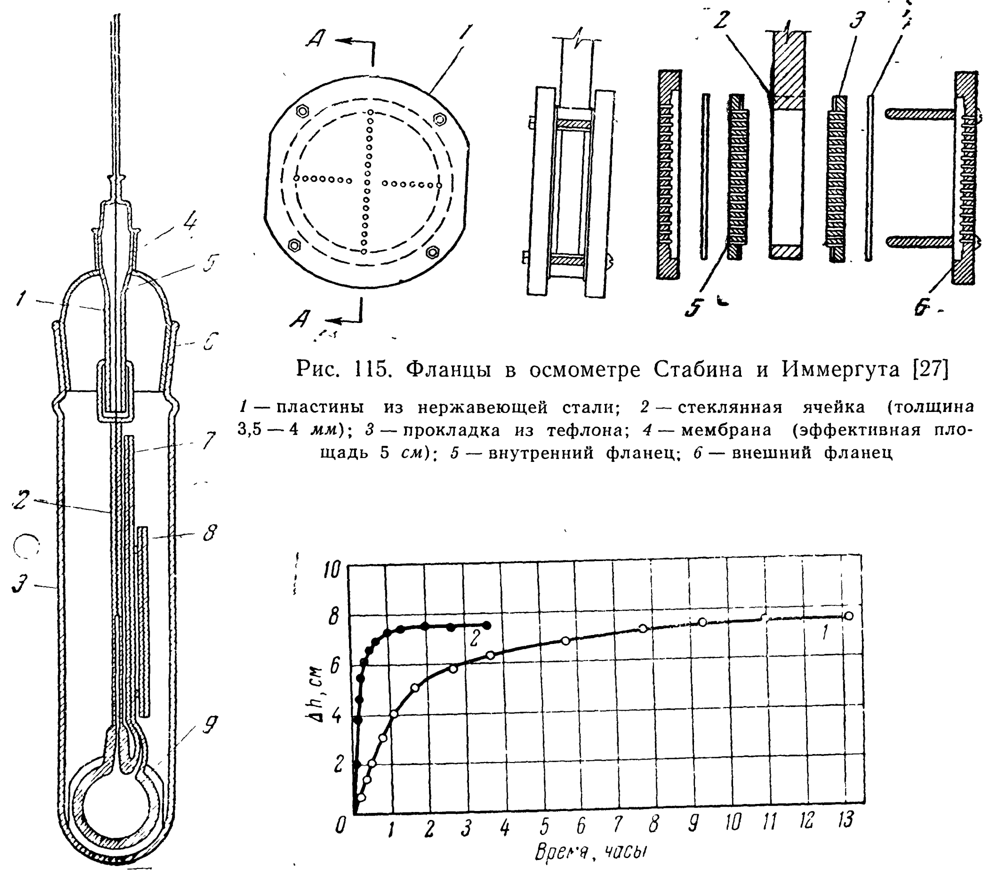


Рис. 115. Фланцы в осмометре Стабина и Иммергута [27]

1 — пластины из нержавеющей стали; *2* — стеклянная ячейка (толщина 3,5 — 4 *мм*); *3* — прокладка из тефлона; *4* — мембрана (эффективная площадь 5 *см*); *5* — внутренний фланец; *6* — внешний фланец

Рис. 114. Осмометр Стабина и Иммергута [27]

1 — карман для регулирующего стержня; *2* — капилляр для заполнения; *3* — цилиндр; *4* — шлиф; *5* — регулирующий стержень; *6* — шлиф; *7* — измерительный капилляр; *8* — капилляр сравнения; *9* — ячейка диаметром 5 *см*

Рис. 116. График зависимости **Δh от времени** для двух осмометров [27]

1 — стандартная конструкция осмометра Зимма — Мейерсона (диаметр мембраны 2 *см*); *2* — конструкция осмометра Зимма — Мейерсона, модифицированная Стабином и Иммергутом (диаметр мембраны 5 *см*)

На рис. 116 приводится зависимость Δh от времени для двух осмометров. Можно видеть, что в осмометре Стабина — Иммергута мениск раствора поднимается на 90% от равновесного значения Δh меньше чем за 1 час. После 2 час. Δh становится постоянной. В стандартном осмометре Зимма — Мейерсона мениск раствора поднимается на 90% от равновесного значения Δh только за 6 час. и требуется около 11 час., пока не будет полностью достигнуто равновесное значение Δh, т. е. примерно в 5 раз медленнее.

Осмометр Виленского

При работе с осмометрами, состоящими из стекла и металла, очень большую трудность представляет герметичное закрепление мембраны между стеклом и металлом. Разные авторы применяли различные про-

кладки. Большое значение имеет тщательность шлифовки стекла и металла, но так как очень трудно хорошо пришлифовать стекло к металлу, осмометры часто оказываются негерметичными.

Были созданы ячейки осмометров, состоящие только из металла [24] или только из стекла [29]. В осмометрах последнего типа мембрана приклеивается к ячейке соответствующим клеем, как в осмометрах Френча — Эварта и Догадкина.

Виленский [30] предложил малогабаритный стеклянный осмометр с двумя приклеивающимися вертикальными мембранами. Ячейка осмометра изображена на рис. 117.

К толстостенному капилляру *1* с внутренним диаметром 0,5—0,75 *мм* припаивают запаянный с одного конца отрезок трубки диаметром 14—15 *мм*, с толщиной стенок ~1,5 *мм* и длиной 6—7 *см* (*2*). На двух противоположных сторонах этой трубки во всю ее длину параллельно оси ячейки прошлифовывают два «окна». Так как в результате шлифовки края «окон» покрыты большим количеством микротрещин, необходимо с целью упрочнения оплавить края. Так готовят каркас будущей осмотической ячейки.

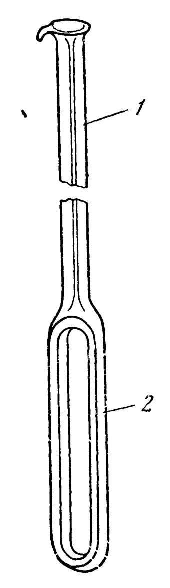


Рис. 117. Осмометр Виленского [30]

Нанесение мембраны производят в два приема: сначала путем погружения в раствор коллодия (при закрытом ватной пробкой нижнем конце капилляра) поверхность каркаса покрывают слоем коллодия и высушивают. Коллодий должен покрывать 7—8 *мм* длины капилляра. После высушивания слой коллодия прорезают вдоль внутреннего края «окон» и покрывающий внутреннюю поверхность ячейки коллодий удаляют вместе с ватной пробкой. Подготовленный таким образом каркас краями «окон» приводят в соприкосновение с поверхностью раствора коллодия, после чего «окна» оказываются закрытыми коллодионными мембранами, края которых герметически сращены с покровом каркаса. В зависимости от времени сушки (обычно не больше 15 мин.) могут быть получены мембраны различной проницаемости.

Виленский употреблял коллодий следующего состава: 10 *г* нитроклетчатки, 20 *мл* спирта и 70 *мл* эфира.

Наполнение, а следовательно, и промывка ячеек не представляют каких-либо трудностей. Небольшой отрезок трубы диаметром 7—10 *мм*, оттянутый на одном конце в виде длинного тонкого капилляра, представляет собой «воронку», которая служит для наполнения ячейки.

в) Прочие осмометры

В последние годы часто стали применять осмометры, в которых сделана попытка более удачно решить вопрос о герметичности мембраны [24, 28, 29, 30]. К числу таких осмометров можно отнести трубчатые стеклянные осмометры, в которых мембрана соответствующим образом наносится на специально изготовленное пористое стекло, что обеспечивает лучшее скрепление мембраны с ячейкой осмометра; осмометр целиком из стекла, в котором мембраной служит само стекло; осмометр с идеальной полупроницаемой перегородкой, где в качестве мембраны используется паровая фаза рабочего растворителя.

Наряду с этими осмометрами в данном разделе будут рассмотрены осмометры для специальных целей, т. е. осмометры, применяемые в работе при высоких температурах и с концентрированными растворами.

Осмометр, обеспечивающий полную герметичность

Ризель и Бергер [28] изготовили специальное приспособление к осмометру Зимма — Мейерсона, которое обеспечивает герметичность прибора даже в том случае, если поверхности стеклянной части ячейки осмометра не параллельны. Предлагаемое приспособление не требует применения прокладок. Сборку осмометра осуществляют легко и быстро. Схематически детали конструкции даны на рис. 118. На рис. 119

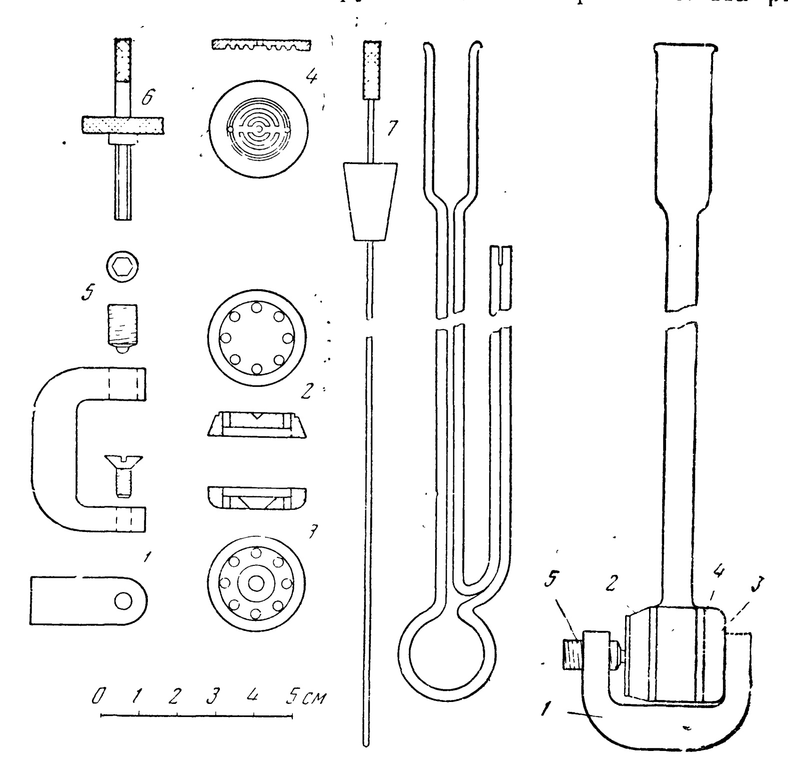


Рис. 118. Отдельные части модифицированного осмометра Зимма — Мейерсона [28]

1 — скоба; *2* — свободно закрепленная вставка; *3* — герметично закрепленная вставка; *4* — пластинки, поддерживающие мембрану; *5* — винт; *6* — ключ; *7* — регулирующий стержень

показаны различные металлические части, а также сборка осмометра. Все металлические части изготовлены из нержавеющей стали. Скобу вытачивают на станке из металлической болванки с таким учетом, чтобы оба отверстия находились на одной оси. Одну вставку стационарно прикрепляют к скобе при помощи металлического винта. Другая вставка имеет коническую внешнюю поверхность, чтобы предотвратить соприкосновение со скобой, когда стенки ячейки осмометра не параллельны. Последняя вставка имеет тонкую нарезку (0,5 *мм*) и гексагональное отверстие, к которому подходит ключ. Мембрана поддерживается пластинками, которые имеют круглую оптически гладкую поверхность. Регулирующий стержень снабжен круглой нарезной ручкой, что облегчает работу с ним.

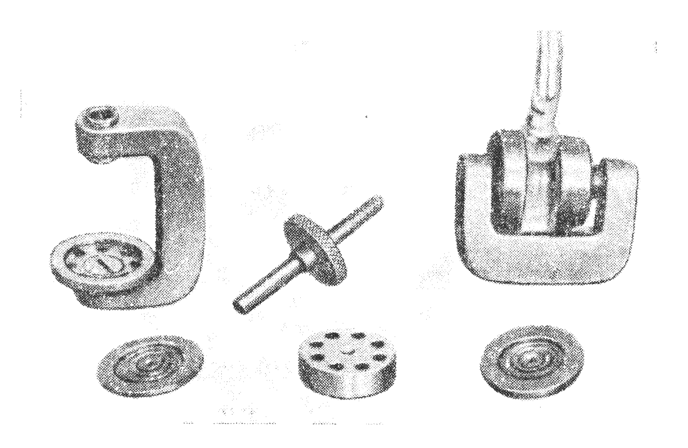


Рис. 119. Детали к осмометру Зимма — Мейерсона [28]

Рис. 120. Осмометр Дерё [25]

а — в собранном виде. *1* — рабочая часть осмометра; *2* — цилиндр, наполненный растворителем; *3* — металлический держатель для крышки; *4* — латунные втулки; *5* — винты для прикрепления осмометра к термостату, *6* — кольцо для соединения *2* с *3*; *7* и *8* — трубки для заполнения ячеек раствором и растворителем; *9* и *10* — затворы; *11* и *12* — круглые полуячейки; *13* и *14* — калиброванные капилляры (*d* от 0,5 до 1 *мм*); *15* — полусферическое соединение, облегчающее сборку осмометра. *б* — основные части осмометра: *I* — затвор из стекла (*1* — притертая поверхность стекла; *2* — прокладка из тефлона; *3* и *4* — шток из стекла; *5* — гайка, вмонтированная в конус затвора); *II* — зажим; *III* — никелевая решетка для поддержания мембраны

Стеклянная часть данного осмометра в основном такая же, как и в осмометре Стабина и Иммергута (стр. 172).

В 1959 г. Дерё [25] модифицировал (рис. 120) осмометр Фусса — Мида, дополнив его приспособлением *III*, также обеспечивающим герметичное закрепление мембраны. Осмометр Дерё очень компактен и удобен в работе при высоких температурах, так как в нем имеются устройства (*9*, *10*) (рис. 120, *а*), обеспечивающие герметичность системы и при высоких температурах. Равновесие в таком осмометре достигается через 15—20 мин. При помощи U-образной трубки, которая надевается на капилляры, можно удалять пузырьки воздуха из системы, которые видны через стеклянные части осмометра.

Трубчатые стеклянные осмометры

Трубчатый стеклянный осмометр впервые предложили Мок и др. [94] в 1953 г. (рис. 121).

Методика изготовления этого осмометра очень проста. К U-образной муфте *7* из стекла пирекс припаивают два калиброванных капилляра *5*. К верхней части каждого капилляра припаивают трубки диаметром 7 *мм* для загрузки раствора или растворителя. Один из капилляров служит одновременно для того, чтобы во время загрузки раствора или растворителя пузырьки воздуха, попавшие внутрь, легко выходили из осмометра. Нижнюю часть муфты тщательно притирают, чтобы она плотно сидела на ячейке *9* из стекла средней пористости.

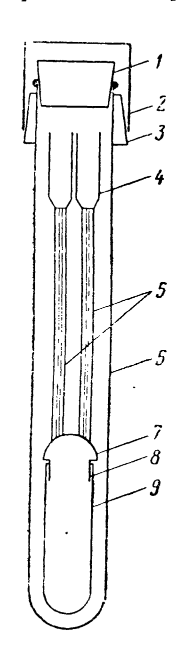


Рис. 121. Трубчатый стеклянный осмометр Мока [96]

1 — пробка, завернутая в тонкую фольгу; *2* — колпачок из пирекса; *3* — резиновая пробка; *4* — воронка для загрузки; *5* — капилляры диаметром 1 *мм*; *6* — сосуд для раствора; *7* — муфта из пирекса; *8*—шлиф; *9* — осмотическая ячейка

После этого капиллярную систему моют хромпиком. Органические примеси, которые могут быть адсорбированы на ячейке, удаляют обжиганием в пламени горелки, и на ячейку наносят мембрану.

Мембрану наносят следующим образом. Ацетат целлюлозы растворяют в смеси, состоящей из 7 ч. хлористого этилена, 2 ч. метилэтилкетона и 1 ч. этанола (5% к весу растворителя). Смесь для гомогенизации оставляют на несколько часов. Осмотическую ячейку соединяют с капиллярной муфтой и опускают в приготовленный раствор ацетата целлюлозы на $^3/_8$ ниже поверхности жидкости. После этого ячейку с муфтой медленно вынимают из раствора и переворачивают, чтобы дать возможность раствору неравномерно стечь по ней. После того, как растворитель испарится, операцию повторяют снова, до получения нужной толщины мембраны. Для того чтобы через мембрану не проходили макромолекулы полимера с мол. весом 15 000—20 000, достаточно описанную выше операцию повторить два раза.

Приготовленную таким образом мембрану оставляют высыхать на воздухе при комнатной температуре на 12 час. и затем погружают на 48—72 часа (тоже при комнатной температуре) в смесь, состоящую из 1 ч. этанола и 1 ч. 28%-ного водного аммиака, чтобы гидролизовать ацетат целлюлозы. Для предупреждения утечки спирта через поры стекла внутрь ячейки наливают раствор аммиака.

Затем ячейку и мембрану промывают водой в течение 8 час. Для этого ячейку погружают в сосуд, через который циркулирует вода (во время промывки

необходимо следить за тем, чтобы мембрана не задевала за твердые поверхности сосуда, в котором она промывается.

После этого ячейку тщательно промывают дистиллированной водой и помещают на несколько часов в рабочий растворитель. Для того чтобы быть уверенным, что система чистая, в течение 3—4 дней меняют растворитель как в цилиндре, так и в ячейке. После этого проверяют «нулевую точку» прибора, для чего наливают растворитель по обе стороны ячейки и измеряют изменение высоты уровня растворителя в ячейке при помощи катетометра. Для определения капиллярного поднятия растворителя к измерительному капилляру нихромовой проволокой привязывают калиброванный контрольный капилляр диаметром 1 *мм* и длиной 5 *см*. Мок измерил молекулярные веса сополимера винилтолуола и стирола в метилэтилкетоне в пределах от 59 000 до 278 000.

Разновидностями осмометра Мока являются трубчатый осмометр Колларда [32] (рис. 122) и трубчатый стеклянный осмометр, предложенный Чен Юн-ши и др. [95] (рис. 123). В этих осмометрах осмотическая ячейка изготовлена из пористого стекла, на которое равномерно наносится пленка из коллодия.

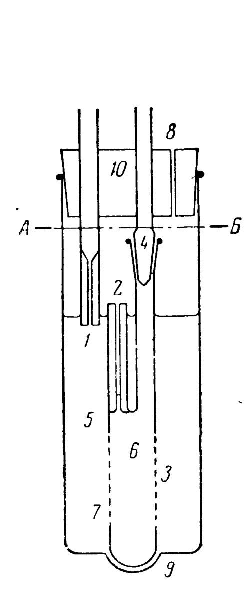


Рис. 122. Трубчатый осмометр Колларда [32]

1, 2 — калиброванные капилляры; *3* — трубчатый пористый фильтр; *4* — пробка на шлифу; *5* — раствор; *6* — растворитель; *7* — полупроницаемая мембрана, нанесенная на пористое стекло; *8* — маленькое отверстие в резиновой пробке для уравнивания давления в приборе до атмосферного; *9* — зубчатая выемка для более устойчивого положения осмотической ячейки; *10* — резиновая пробка
А—Б — уровень погружения в термостат

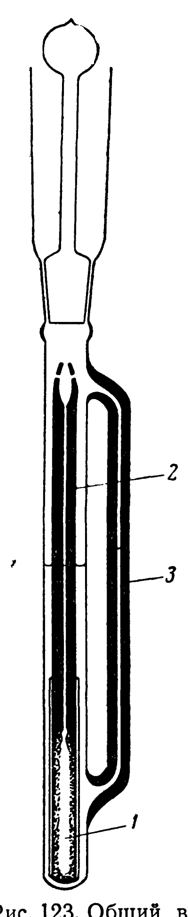


Рис. 123. Общий вид трубчатого стеклянного осмометра Чен Юн-ши [95]

1 — трубка из пористого стекла; *2* — сердечник осмометра. *3* — измерительный капилляр

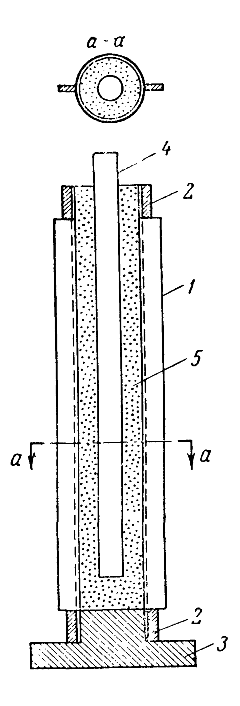


Рис. 124. Форма для изготовления основы мембраны [95]

1 — цилиндр из никеля (толщина никеля 0,1 *мм*), внутренний диаметр цилиндра 8 *мм* и высота 60 *мм*; *2* — стальное кольцо; *3* — днище из нержавеющей стали; *4*—деревянная палочка диаметром 3 *мм* и длиной 60—70 *мм*; *5* — тугоплавкий стеклянный порошок с диаметром 100—200 меш

Важно знать, как изготовлять пористую ячейку — основу для мембраны. На рис. 124 приведена форма, предложенная Чен Юн-ши и др. для ее изготовления.

При работе с осмометром Чен Юн-ши раствор обычно загружают во внутреннюю часть ячейки (*1*) осмометра. Так как диаметры капилляров в средней части (*2*) осмометра и в измерительном капилляре *3* неодинаковы, предварительно, перед загрузкой раствора, находят разницу в капиллярном поднятии для чистого растворителя.

Преимуществом этого осмометра является то, что для измерений необходимо очень небольшое количество раствора (не больше 10 *мл*).

Все трубчатые осмометры, описанные выше, не содержат металлических частей, поэтому они могут быть применены при работе с агрессивными растворителями.

Стеклянный двухкамерный осмометр со стеклянной мембраной

Стеклянный осмометр с мембраной из пористого стекла (рис. 125), предложенный Элиасом и Ритчером [29], позволяет производить измерения осмотического давления при температурах до 300° С, при давлениях, больше атмосферного, и в агрессивных растворителях (концентрированные кислоты).

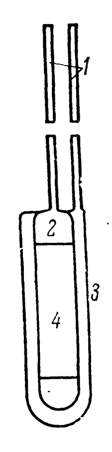


Рис. 125. Стеклянный осмометр со стеклянной мембраной [29]

1 — измерительные капилляры; *2* — внутренняя ячейка; *3* — наружная ячейка; *4* — мембрана

Данный осмометр представляет собой запаянную снизу трубку из пористого стекла, впаянную в закрытую снизу стеклянную трубку бо́льшего диаметра. Обе трубки в верхней части снабжены капиллярами. Заполняют осмометр при помощи длинной иглы, присоединенной к шприцу. Проницаемость стеклянной мембраны по отношению к растворителям близка к проницаемости для целлофана-600[1], что видно из табл. 22.

Таблица 22

Проницаемость растворителей через мембраны из стекла и целлофана-600 при 250°С

Растворитель	Проницаемость, [$см^3 \cdot сек \cdot г^{-1}$]$\cdot 10^{13}$	
	Целлофан-600	Стекло
Диметилформамид . .	0,83±0,02	0,70±0,02
Бутанол	1,88±0,04	1,80
Муравьиная кислота	—	0,85

Толщину стеклянной мембраны можно снизить до 0,1 *мм* и одновременно увеличить ее поверхность, так как при применении такой мембраны совершенно исключен ее прогиб.

Результаты, полученные при испытании стеклянных мембран с диаметром пор ~40 Å на осмометре, предложенном Элиасом и Ритчером, для раствора полиэтиленгликоля в диметилформамиде, указывают на то, что степень проницаемости стеклянной мембраны в области мол. весов 3000—10 000 отвечает проницаемости для целлофана.

Изготовление пористого стекла, которое может служить полупроницаемой мембраной, описано Нордбергом [33] (см. стр. 196).

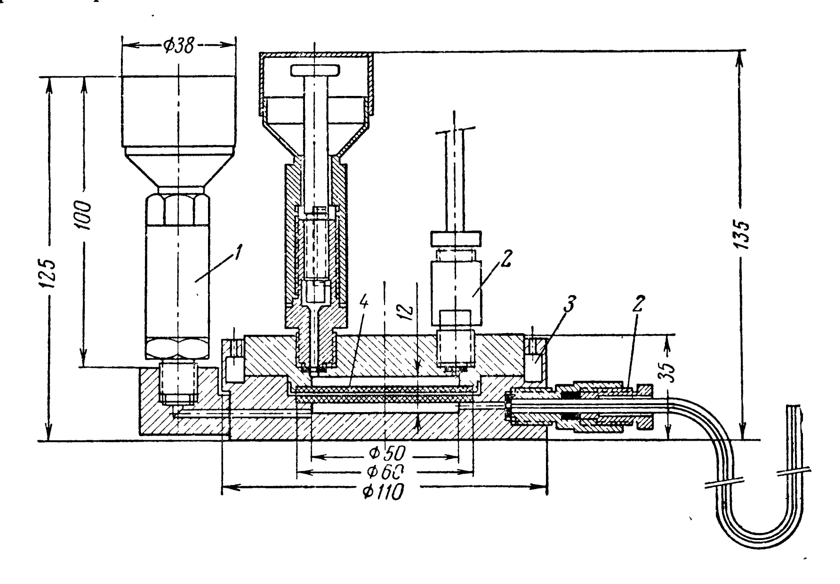
[1] Проницаемость мембран определяли по методу, описанному Куном [78].

Осмометр с идеальной полупроницаемой мембраной

Пальс и Ставерман [34] предложили осмометр, в котором растворитель из одной ячейки в другую переходит через паровую фазу этого же растворителя. Таким образом, «мембраной» служит паровая фаза растворителя.

Особенность и преимущество осмометра — очень маленькое расстояние между двумя стеклянными дисками, т. е. очень маленькая толщина «мембраны» (0,05 *мм*), поэтому время достижения равновесия сильно сокращается.

На рис. 126, *а* схематически представлен осмометр Пальса и Ставермана, состоящий из двух узких ячеек (рис. 126, *б*), расположенных одна над другой и отгороженных друг от друга двумя фильтрами Шотта G5 и паровой фазой.



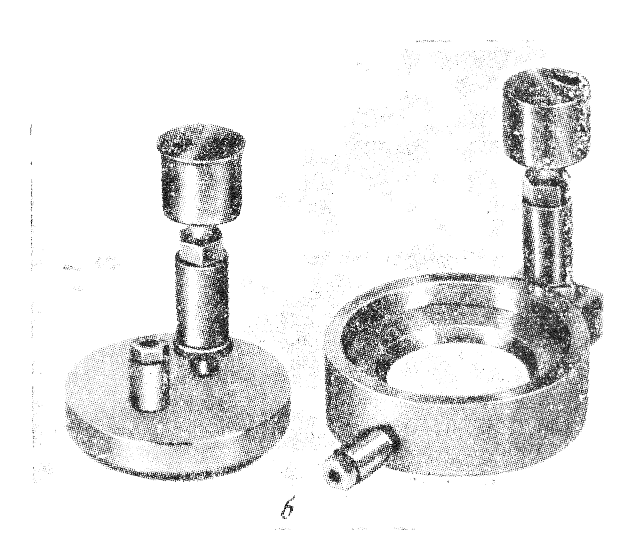


Рис. 126. Осмометр Пальса и Ставермана [34]

а — схема осмометра: *1* — закрытая трубка с клапаном; *2* — соединители для капилляра; *3* — ртутный затвор; *4* — стеклянный диск; *б* — общий вид осмометра

Раствор исследуемого вещества наливают в нижнюю ячейку, растворитель — в верхнюю. Щель, насыщенная паром, изолирована от внешнего воздушного пространства ртутью.

В данном осмометре важно поддерживать постоянную температуру. Большая масса окружающей стальной ячейки благоприятствует постоянству температуры и равенству температур в обеих ячейках. Кроме того, ячейки термостатируют в воздушном термостате с точностью 10^{-3} °C.

Термостат представляет собой квадратный деревянный ящик, изолированный пенопластом (толщиной 2 *см*) и латунной пластиной. Температура регулируется ртутно-толуоловым контактным термометром.

Перед наполнением осмометра растворитель и раствор должны быть совершенно освобождены от воздуха. Это достигается эвакуированием их в эксикаторе в течение 24 час. Наполнение должно быть осуществлено без контакта между жидкостями и воздухом, так как влажность сильно искажает результаты измерений.

В результате определений находится зависимость Δh (разница в высоте между двумя менисками) от t (время).

Пальсом и Ставерманом для фракций полистирола в CCl_4 был найден молекулярный вес $\overline{M}_n = 10{,}4 \cdot 10^3$; из турбодиметрических измерений: $\overline{M}_w = 24 \cdot 10^3$. Для октаацетатсахарозы $M_{теор} = 678$, $\overline{M}_n$ (найденное) при применении в качестве растворителя бензола равен 610—790, четыреххлористого углерода — 600—800.

Осмометры для измерений при высоких температурах

За последнее время широкое развитие получил синтез кристаллических полимеров стереорегулярного строения. Одной из особенностей этих полимеров является то, что они растворяются в различных растворителях только при повышенных температурах. При определении молекулярного веса таких полимеров, например полиэтилена, который растворяется только при температуре выше 70° С, полипропилена и ряда других полимеров осмотическим методом необходимо главное внимание обращать на подбор мембраны. Мембрана не должна менять свою структуру во времени при рабочей температуре, что достигается специальной предварительной обработкой (см. стр. 197). Для работы при повышенных температурах лучше всего применять осмометры типа Элиаса и Ритчера [29], изготовленные целиком из стекла. Подходящими являются также осмометр Фусса — Мида, видоизмененный Тангом [35], осмометр Зимма—Мейерсона, видоизмененный Пиннером и Стабином [36] и осмометр Хельфрица, усовершенствованный Гильман и Роговиным [37].

При использовании осмометров, состоящих из стекла и металла, необходимо предъявлять более высокие требования к металлическим частям осмометра и герметичности прибора.

Танг для определения молекулярного веса полиэтилена низкого давления в ксилоле использовал модифицированный осмометр Фусса — Мида, в котором применялись капилляры маленького диаметра (0,2 *мм*), и поэтому оказалось возможным вести определения при температурах 105 и 110° С.

Пиннер и Стабин для определения молекулярного веса полиэтилена (с мол. весом от 28 000 до 790 000) в ксилоле использовали осмометр, представленный на рис. 127.

Применение деталей из нержавеющей стали и прокладок из тефлона и тщательный подбор шлифов дают возможность работать на этом осмометре при достаточно высоких температурах.

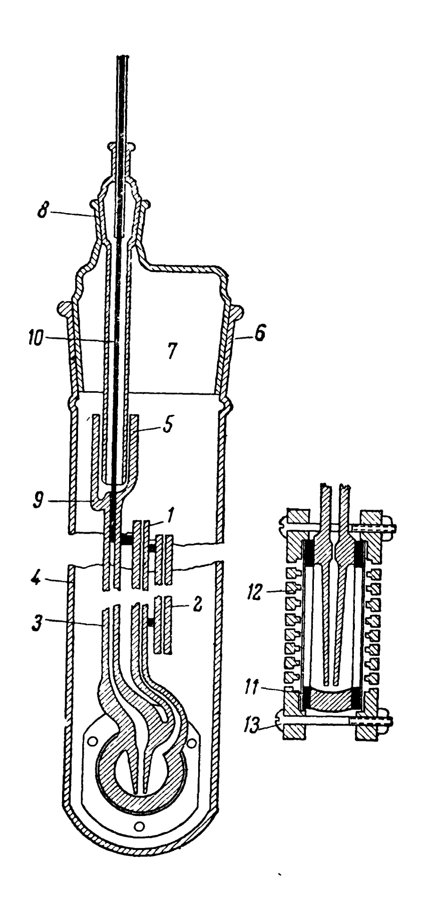
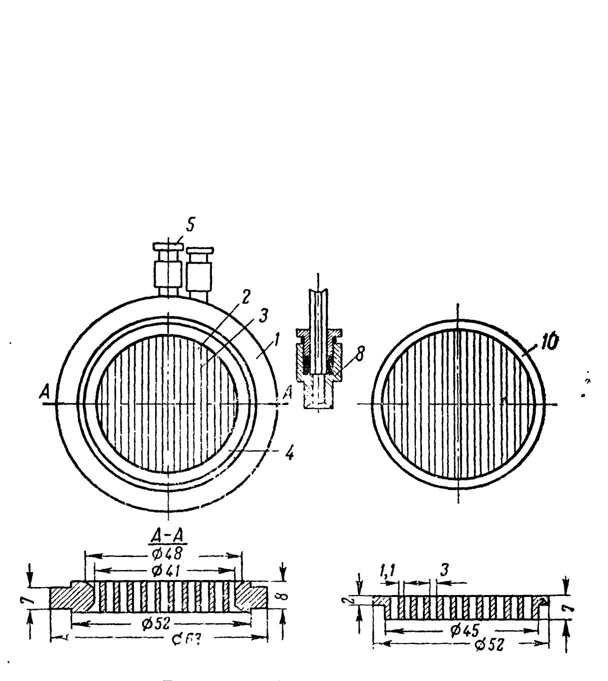


Рис. 127. Осмометр Зимма — Мейерсона, модифицированный Пиннером и Стабином [36]

1 — измерительный капилляр; *2* — капилляр сравнения; *3* — трубка для наполнения; *4* — воздушная рубашка для осмометра; *5* — сосуд для наполнения осмотической ячейки; *6* — пробка со стандартным шлифом 60/50; *7* — крышка; *8* — пробка со стандартным шлифом 24/25; *9* — углубление; *10* — регулирующий стержень из нержавеющей стали; *11* — тефлоновая прокладка; *12* — мембрана из целлофана; *13* — винт и гайка из нержавеющей стали



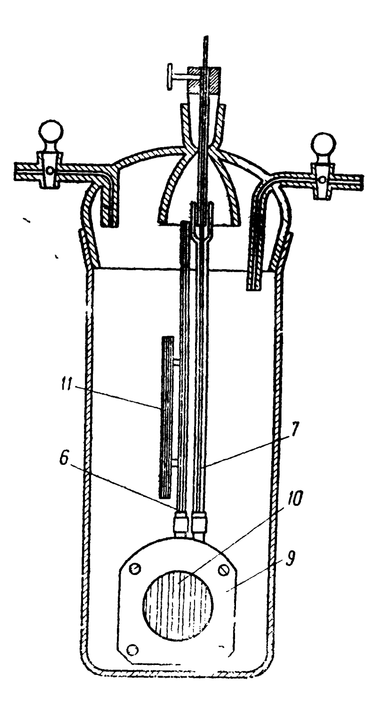


Рис. 128. Схема осмометра Хельфрица, модифицированного Гильман и Роговиным [37]

Размеры даны в миллиметрах

При определении осмотического давления при повышенных температурах, кроме указанных выше требований, желательно иметь возможность наблюдать за раствором при заполнении им внутренней части осмометра и во время опыта.

Предложенный Гильман и Роговиным [37] осмометр позволяет осуществлять эти наблюдения. Он изготовляется из нержавеющей стали и снабжен двумя мембранами (рис. 128).

Основная часть осмотической ячейки — диск *1* с вертикальными прорезями *2*, отделенными друг от друга перемычками *3*. По обеим сторонам диска проходят кольцевые пазы *4*. Диск имеет два строго вертикальных ввода: центральный *5*, в который вставляется измерительный капилляр *6* (диаметр 0,7 *мм*), и боковой — для капиллярной трубки *7* (диаметр 1,6—1,7 *мм*), через которую вводят раствор. Капилляры присоединяют к диску при помощи сальников *8*; в качестве уплотняющего материала используют фторопласт-4. Мембраны прижимаются к диску металлическими пластинами *9*, в отверстия которых вставлены решетки *10* с продольными разрезами, отвечающие размерам диска. Пластины стягивают друг с другом четырьмя прижимными винтами. В отдельных случаях для дополнительного уплотнения между мембраной и решеткой вставляют кольцо из бумаги. Такое закрепление мембраны предохраняет ее от деформации. Форма решеток в виде вертикальных разрезов дает возможность хорошо наблюдать внутреннее пространство осмотической ячейки, а также быстро удалять пузырьки воздуха из осмометра при заполнении последнего раствором, в то время как на решетках с круглыми отверстиями пузырьки могут задерживаться [27].

Заполнение ячейки осмометра раствором и удаление раствора из нее производят при помощи шприца с иглой (длина иглы 30 *см*). Емкость ячейки 10,5 *мл*. Уровень раствора в измерительном капилляре легко устанавливается при помощи металлического стержня, который вводят в капиллярную трубку 7. Для определения Δh капиллярного поднятия растворителя служит капилляр сравнения *11*.

Осмометр помещают в стеклянный цилиндр, заполненный растворителем. Цилиндр снабжен пришлифованной крышкой с кранами для ввода инертного газа и пробкой со специальным приспособлением, при помощи которого фиксируют положение металлического стержня в капиллярной трубке.

Термостатирование проводят в термостате, имеющем окно для наблюдения; термостатной жидкостью служит силиконовое масло.

Авторами было измерено осмотическое давление фракций полипропилена при температуре 115°С.

Осмометр для концентрированных растворов полимеров

Иногда возникает необходимость измерять осмотическое давление концентрированных растворов полимеров.

Флори и Дауст [38] предложили осмометр, который пригоден для работы с очень вязкими растворами в области концентраций до 30%.

Схема данного осмометра приведена на рис. 129. Осмометр состоит из ячейки для растворителя (*1*) и ячейки для раствора (*2*), которые связаны с капилляром (стеклянная трубка диаметром 1 *мм*). Ячейки осмометра малы — 8 *мл* раствора в ячейку *2* и 20 *мл* растворителя в ячейку *1*. Чашеобразную часть осмометра *3* заполняют ртутью, чтобы предотвратить утечку растворителя при работе осмометра. Верхний конец капиллярной трубки, в виде чашки, наполнен растворителем, что уменьшает испарение растворителя из ячейки осмометра. Мембрана поддерживается перфорированной пластинкой (*4*) и помещается в пространство между блоками *5* и *6* при помощи детали *7*. Чтобы предотвра-

тить эффект разбавления раствора вблизи мембраны и, таким образом, исключить неравномерность концентрации раствора по высоте ячейки, в осмометр вмонтирована мешалка *8*. Стержень *10* служит для введения

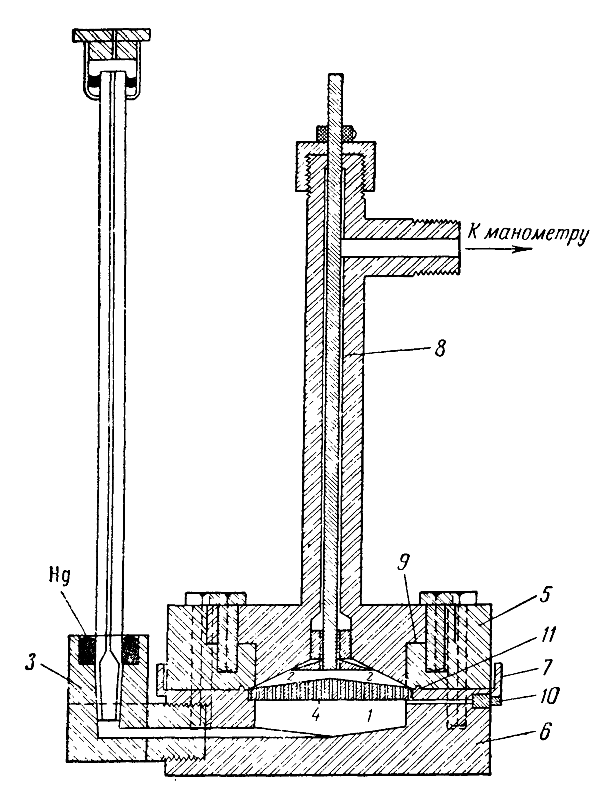


Рис. 129. Осмометр для концентрированных растворов полимеров [38]

в осмометр воздуха в том случае, если из осмометра надо удалить растворитель или раствор. Для создания надежной герметичности в осмометр вставляют прокладки *9* и *11*. В описанном осмометре в качестве мембраны был использован целлофан-600.

Флори и Дауст измерили молекулярные веса полиизобутилена в циклогексане и бензоле в интервале концентраций 19,45—28,84 *г*/100 *мл*.

г) Осмотические весы

Между молекулярным весом полимера и осмотическим давлением этого же полимера в растворе существует обратная зависимость: чем больше молекулярный вес, тем меньше осмотическое давление. Поэтому при определении осмотического давления растворов полимеров с большим молекулярным весом на осмометрах, описанных выше, могут возникать большие ошибки из-за неточности фиксирования высоты уровня раствора в капилляре.

В 1944 г. Юландер и Сведберг [39] предложили осмотические весы, на которых взвешиванием (достаточно точно) фиксируются очень маленькие изменения в осмотическом давлении. Величина осмотического давления вычисляется из скорости прохождения растворителя через мембрану, при различном гидростатическом давлении, по уравнению

$$P = \frac{4\rho_1}{\pi d_1^2 \rho} [(1 - W_1 - W_0) - v(\rho_1 - \rho)],$$

где P — осмотическое давление раствора в $г/см^2$; ρ_1 — плотность раствора; ρ — плотность растворителя; d_1 — внешний диаметр трубки в ячейке в *см*; W_1 — кажущийся вес ячейки, наполненной раствором, при равновесии; W_0 — кажущийся вес ячейки при равновесии в нуль-эксперименте; v — объем растворителя или раствора в ячейке в *мл*.

Осмотические весы позволяют, таким образом, проводить измерения осмотического давления динамическим методом.

Многие авторы [39—41] в качестве осмотических весов использовали обычные аналитические весы, в которых одна [39, 41—43] или две [40] чашечки весов заменены на подвижные платформы (рис. 130).

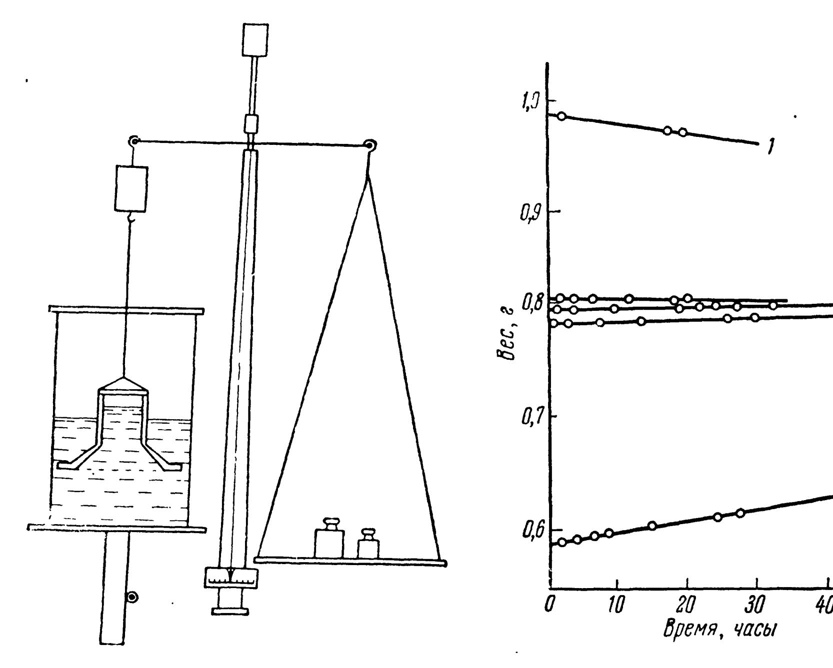


Рис. 130. Осмотические весы [41]

Рис. 131. Изменение веса ячейки во времени [39]

1 — уменьшение веса ячейки с раствором; *2* — увеличение веса ячейки с раствором; *3* — состояние, близкое к осмотическому равновесию

На платформу ставят стеклянный цилиндр [39] (или контейнер [41]), заполненный растворителем. В цилиндр погружают осмотическую ячейку, сделанную из алюминия и стекла [39]. Нижняя часть осмотической ячейки имеет коническую форму с основанием диаметром 5 *см*. В верхнюю часть ячейки монтируют стеклянную трубку в несколько сантиметров длиной и с внутренним диаметром 0,9 *см*. К верхней части стеклянной трубки прикрепляют алюминиевое кольцо. За это кольцо при помощи алюминиевой проволоки ячейку подвешивают к коромыслу весов. К основанию ячейки при помощи перфорированного кольца прикрепляют мембрану. Мембрана сама служит прокладкой. Осмотическую ячейку и часть стеклянной трубочки заполняют раствором и погружают в цилиндр с растворителем. После наполнения ячейки цилиндра весы оставляют в состоянии покоя примерно на 3 часа [41]. (Весы держат закрытыми, кроме момента взвешивания и загрузки.) Затем движением платформы мениск раствора в ячейке подводят к тому же самому уровню, на котором находится мениск растворителя. Фиксируют вес платформы, на которой находится осмометр, и цилиндр спускают на рас-

стояние, соответствующее приблизительно ожидаемому осмотическому давлению. Через каждые $^1/_3$ часа путем взвешивания определяют скорость перехода растворителя в одну или другую сторону от мембраны (рис. 131). Из полученных данных графически вычисляют давление, при котором скорость перехода растворителя равна нулю.

Скорости перехода, меньшие 0,8 *мг/час*, являются линейными функциями разницы между гидростатическим давлением на мембрану и осмотическим давлением раствора. Графически вычисленное давление корректируют относительно давления, полученного при заполнении ячейки растворителем.

На рис. 131, 132 и в табл. 23 приведен пример расчета осмотического давления раствора нитроцеллюлозы (с содержанием азота 12,2%) в н.бутилацетате при концентрации раствора 0,0554 *г*/100 *г* (0,0485 *г*/100 *мл*). Измерения осмотического давления проводили при 25,0°С.

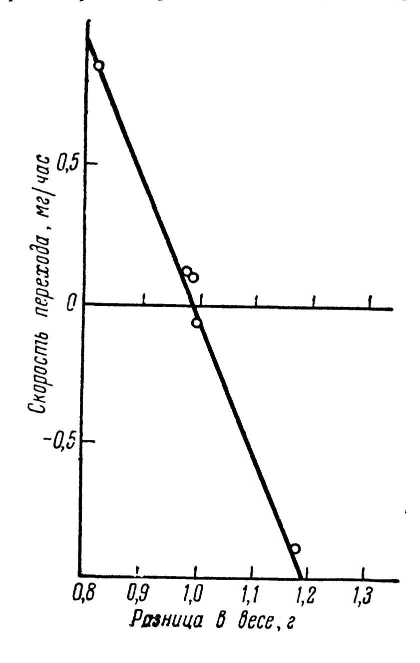


Рис. 132. Нахождение нулевой скорости [39]

Предварительно необходимо определить эталонную точку (эталонный вес) — положение, при котором мениск в ячейке находится на том же самом уровне, что и мениск в контейнере. Для этого ячейку и контейнер освещают сзади через щель, ширина которой около 1 *см*, а мениск наблюдают с лицевой стороны весов через другую щель (ширина щели от 0,5 до 1,0 *мм*). Последняя щель расположена ниже первой. Принцип метода виден на рис. 133.

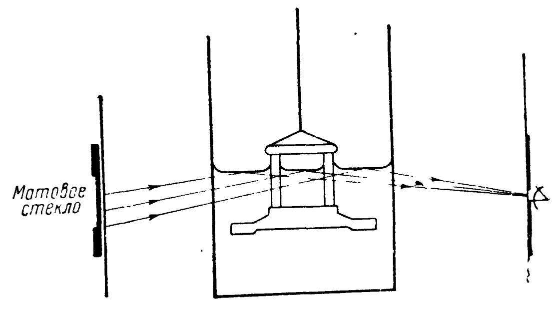


Рис. 133. Нахождение эталонной точки [39]

Разница в весе (см. рис. 132) при нулевой скорости перехода раствора при заполнении ячейки раствором равна 1,000 *г*, а при заполнении ячейки растворителем — 0,032 *г*.

Таблица 23

Пример расчета осмотического давления нитроцеллюлозы в н. бутилацетате

Средний вес, *г*	Эталонный вес, *г*	Разница, *г*	Скорость перехода растворителя, *мг/час*
29,6010	28,7906	0,8104	0,889
29,7840	28,8010	0,9830	0,125
29,7871	28,7988	0,9883	0,118
39,8017	28,8030	0,9987	—0,058
29,9787	28,7978	1,1809	—0,876

Таким образом, осмотическое давление раствора равно.

$$(1,000-0,032)\frac{1}{\frac{\pi}{4}d_1^2\rho_{25}} = 0,3072 \text{ см}$$

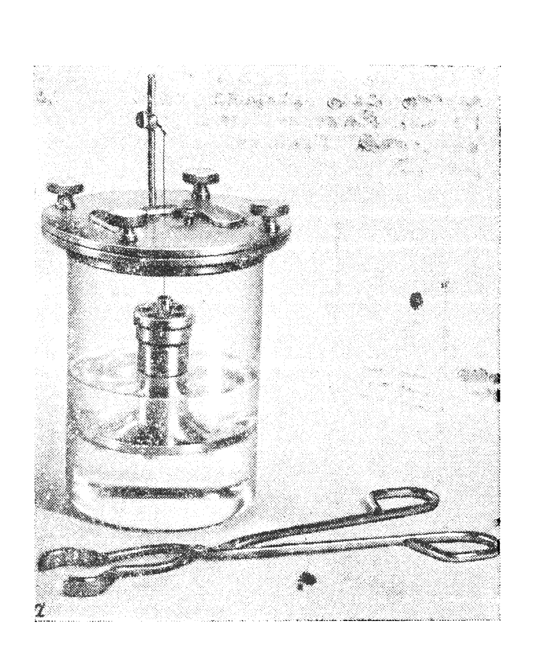
$$\rho_{25} = 0,875; \; d_1 = 2,14 \text{ см};$$

$$P/c = 0,3072/0,0554 = 5,55 \text{ см}.$$

Измерены молекулярные веса нитроцеллюлозы в пределах от 47 000 до 342 000.

В описанных выше осмотических весах [39] главным источником ошибок является их большая температурная чувствительность. Изменение температуры на 1°С приводило к ошибке в осмотическом давлений приблизительно 0,03 *г/см²*.

Еноксен [41, 43] предложил такие ячейки, при работе с которыми значительно уменьшилась температурная чувствительность осмотических весов. Он видоизменил размеры ячейки таким образом, что увеличение



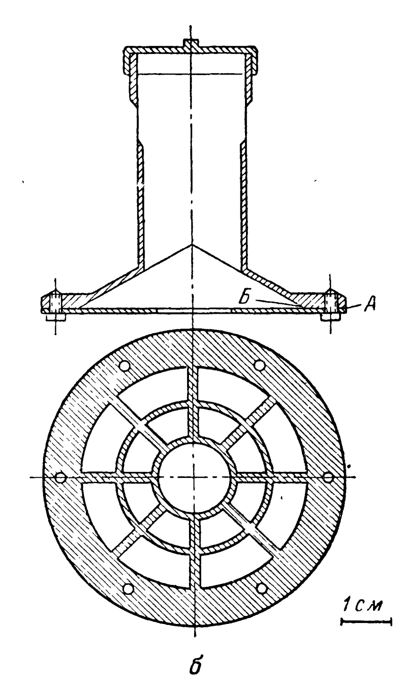


Рис. 134. Осмотические весы Еноксена [41]

а — ячейка и контейнер в собранном виде; *б* — схематическое изображение ячейки

веса ячейки из-за уменьшения плотности растворителя компенсируется уменьшением веса ячейки вследствие расширения растворителя.

Конструкция ячейки [41] видна из рис. 134, *б*. Конструкция кольца, поддерживающего мембрану, изменена так, чтобы сделать более эффективной поверхность мембраны. Скорость прохождения растворителя через мембрану при такой конструкции кольца на 50% больше, чем при старой.

На рис. 134, *а* приведены в собранном виде ячейки, контейнер и щипцы. Преимуществом этой конструкции ячейки перед другими является то, что тонкие стенки в трубке ячейки обеспечивают возможность измерения осмотического давления без определения эталонной точки.

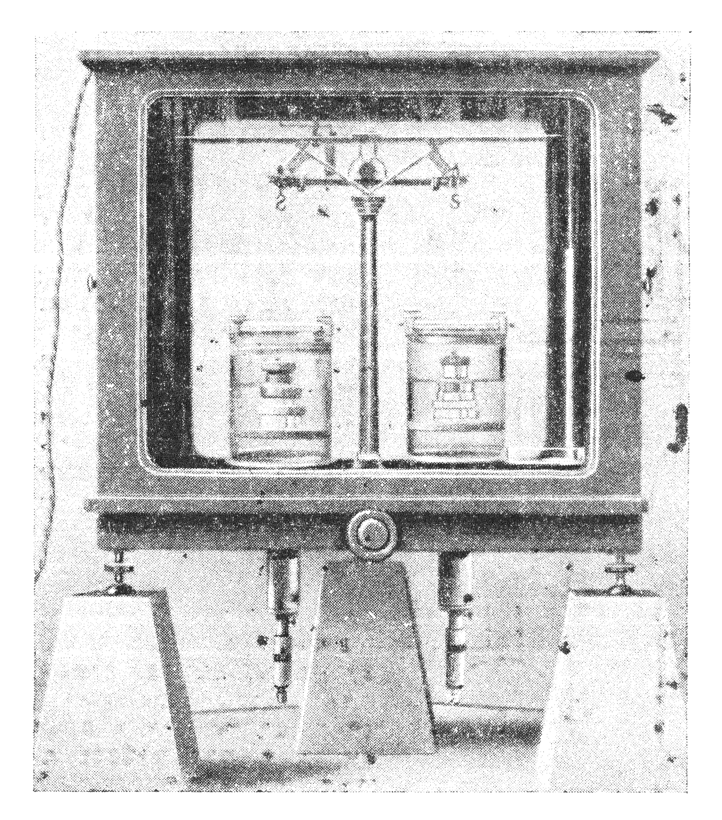


Рис. 135. Модифицированные осмотические весы [40]

Другой метод преодоления этой трудности — большой температурной чувствительности весов — разработали Мэссон и Мелвил [40]. Они так видоизменили осмотические весы, что ошибки при измерении из-за колебаний температуры компенсируются непосредственно на весах. Работа видоизмененного прибора основана на том же самом принципе, что и работа прежних приборов, т. е. изменение в весе осмотической ячейки компенсируется грузом на другой чашке весов.

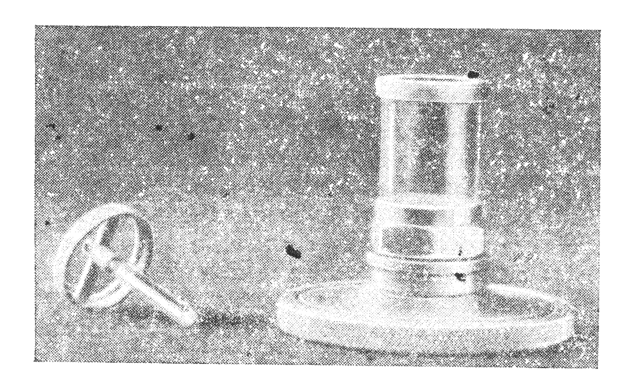


Рис. 136. Осмотическая ячейка с капилляром для наблюдения уровня раствора [40]

На весах Мэссона и Мелвила (рис. 135) обе чашки удалены и заменены ячейками, погруженными в растворитель. Однако только одна из ячеек выполняет функции рабочей осмотической ячейки. Эту ячейку

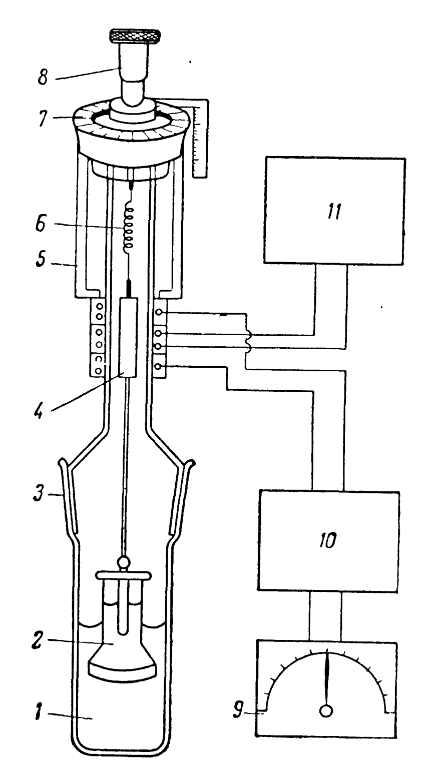


Рис. 137. Осмотические весы Ёши [44]
1 — сосуд для растворителя; 2 — осмотическая ячейка из легкого сплава; 3 — стандартный стеклянный шлиф; 4 — сердечник марки LVDT; 5 — держатель сердечника; 6 — стальная или стеклянная пружина; 7, 8 — винты; 9 — микроамперметр; 10 — дифференциальный усилитель; 11 — ввод постоянного тока

заправляют полупроницаемой мембраной и в нее загружают раствор, осмотическое давление которого необходимо измерить. Другую ячейку, таких же размеров, что и первая, используют для компенсации. Ее заправляют такой же самой мембраной и заливают чистым растворителем. Такое симметричное расположение ячеек, находящихся в одинаковых температурных условиях, позволяет компенсировать любую ошибку, возникающую в результате колебаний температуры. Следовательно, такие весы могут быть установлены в любой лаборатории, без **точного термостатирования.**

На рис. 136 приведена осмотическая ячейка, используемая в весах Мэссона и Мелвила.

В 1959 г. Ёши [44] предложил очень оригинальную конструкцию осмотических весов (рис. 137), используя в принципе схему весов Мак-Бена. Весы Ёши очень легко термостатировать, как и обычные осмометры, т. е. при работе с ними полностью устраняется ошибка измерений из-за колебаний температуры. Конструкция осмотических весов Ёши, кроме того, позволяет легко определять температурную зависимость осмотического давления в широком интервале температуры.

5. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О МЕМБРАНАХ

Основная трудность определения молекулярных весов полимеров, особенно полимеров с относительно низким молекулярным весом ($\overline{M}_n$ меньше 20 000), осмотическим методом заключается в выборе удовлетворительной мембраны. Идеальная полупроницаемая мембрана должна быть непроницаемой для молекул растворенного вещества и обладать высокой проницаемостью для растворителя.

В зависимости от типа применяемой мембраны могут наблюдаться те или иные расхождения при осмотических определениях молекулярного веса и второго вириального коэффициента (A_2) для одного и того же полимера. Так, для полистирола [91] значения молекулярных весов, найденные осмотическим методом, колебались от 7000, при использовании плотной мембраны, через которую могут диффундировать молекулы с мол. весом $\leqslant 1000$, до 225 000 — при использовании пористой мембраны, проницаемой для молекул с мол. весом $\leqslant 35\,000$. Значения A_2 в случае полидисперсных образцов оказались сильно завышенными по сравнению с фракционированными образцами. Это объясняется тем, что имеющееся в полидисперсном образце некоторое количество низкомолекулярных компонентов свободно проходит через мембрану, что занижает измеряемое осмотическое давление. Влияние низкомолекулярных фракций особенно сильно сказывается при низких концентрациях

Альванг и Самуэльсон [45] изучали проницаемость нескольких типов мембран, наиболее часто применяемых при определении молекулярного веса нитроцеллюлозы. Опыты были проведены с раствором нефракционированного образца нитроцеллюлозы в н.бутилацетате при концентрации 0,45*г*/100*мл*. Были использованы следующие мембраны: 1) ультрацеллафильтр мелкопористый и очень мелкопористый (немецкая); 2) целлофановая (швейцарская) и 3) мембрана из денитрированного коллодия, приготовленная по методике Фусса — Мида [22].

Мембраны были охарактеризованы по их константе проницаемости p, которая определялась в осмометре, наполненном чистым растворителем (н. бутилацетатом), и вычислялась по следующей формуле:

$$p = (-dh/dt)(f/hF), \qquad (8)$$

где h — уровень в капилляре; f — площадь сечения в измерительном капилляре осмометра; F — площадь мембраны.

Мембраны предварительно, перед определением осмотического давления, обрабатывали и выдерживали в осмометре. Способ обработки мембраны влиял на величину осмотического давления, что видно из рис. 138 и табл. 24.

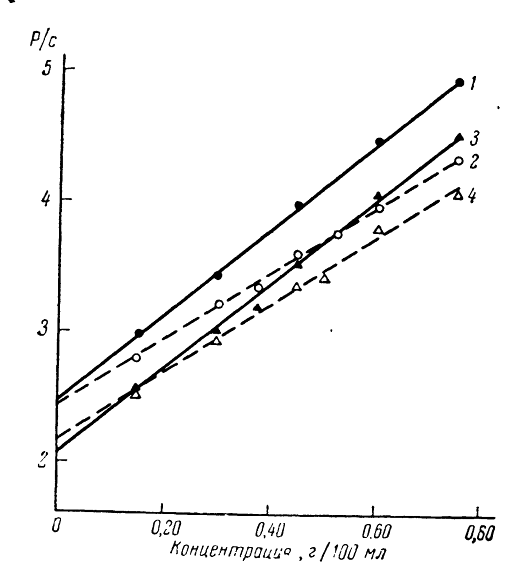


Рис. 138. Зависимость осмотического давления P/c от концентрации c [45]. Сравнение поведения растворителей н. бутилацетата (————) и ацетона (– – – – – –) при применении различных мембран:

1, 2 — ультрацеллафильтр мелкопористый; 3, 4 — денитрированный коллодий

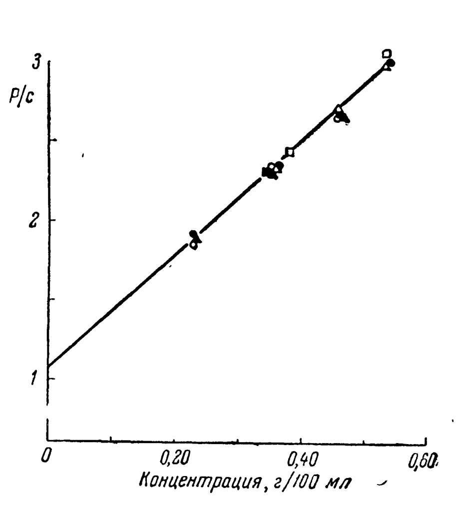


Рис. 139. Зависимость осмотического давления P/c от концентрации c [45]

Мембраны:

о — ультрацеллафильтр очень мелкопористый; Δ — ультрацеллафильтр мелкопористый; □ — целлофан; ● — денитрированный коллодий, $p = 1{,}1 \cdot 10^{-4}$; ▲ — то же, $p = 6{,}0 \cdot 10^{-4}$; ■ — то же, $p = 6{,}5 \cdot 10^{-4}$

Опыты показали, что для тщательно фракционированного образца с относительно высоким молекулярным весом осмотическое давление не зависит от материала мембраны (рис. 139).

Филипп и Бьёрк [47], изучая распределение размеров пор в денитрированном коллодии и целлофане, наблюдали, что мембрана из денитрированного коллодия имела широкие поры. Этим можно объяснить расхождения в величинах осмотического давления при определении последнего с мембранами из денитрированного коллодия и целлофана.

Таблица 24

Зависимость осмотического давления раствора нитроцеллюлозы в н.бутилацетате от метода обработки мембраны

Метод обработки (перед наполнением осмометра для измерения)	Тип мембраны				
	ультрацеллафильтр		целлофан ($p=1,5\cdot10^{-4}$)	денитрированный коллодий	
	очень мелкопористый ($p=0,7\cdot10^{-4}$)	мелкопористый ($p=1,3\cdot10^{-4}$)		$p=6,1\cdot10^{-4}$	$p=1,2\cdot10^{-4}$
Трехкратная промывка растворителем	1,89	1,92	1,88	1,37	1,64
То же; затем осмометр оставляют наполненным растворителем в течение 3 час.	1,97	1,98	2,00	1,41	1,73
То же; затем осмометр снова наполняют растворителем и оставляют на 16 час.	2,11	2,05	2,09	1,4	1,8
То же*	2,09	2,05	2,09	1,4	1,78

* Измерения были проведены после заполнения осмометра свежим раствором.

Павлова и Твердохлебова [48] на примере изучения молекулярного веса нефракционированного смешанного полиамида Г-669 в растворе

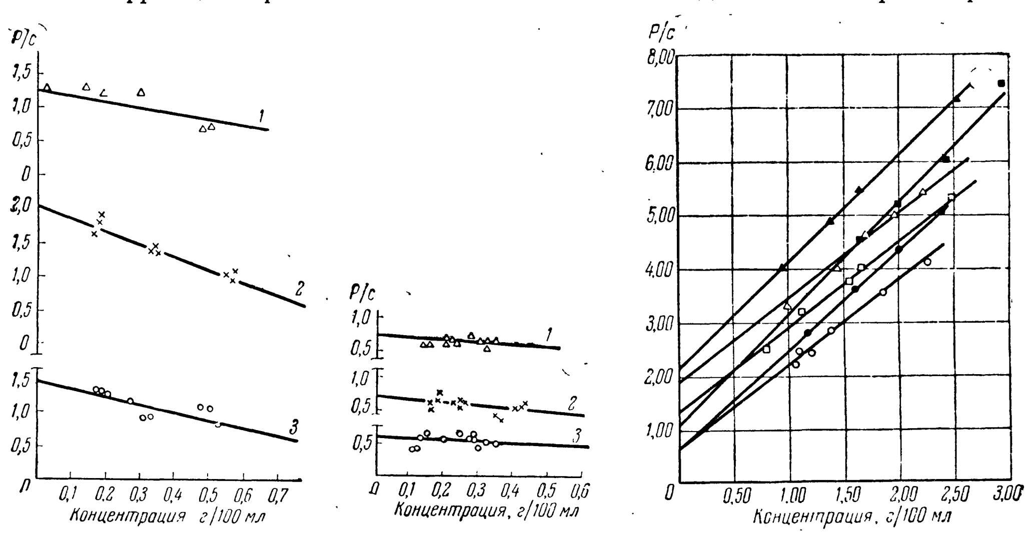


Рис. 140. Зависимость P/c—c для полиамида Г-669 [48]

1 — мембрана выдержана неделю в 75%-ном этаноле; 2 — мембрана два раза промыта 75%-ным этанолом; 3 — мембрана выдержана 24 часа в 75%-ном этаноле

Рис. 141. Зависимость P/c—c для полиамида Г-669 [48]

1 — мембрана выдержана неделю в 90%-ном этаноле; 2 — мембрана два раза промыта 90%-ным этанолом; 3 — мембрана выдержана 24 часа в 90%-ном этаноле

Рис. 142. Зависимость P/c—c для раствора поливинилацетата различного молекулярного веса в ацетоне [49]

▲■● — мембрана, обработанная по методу Картера и Рекорда; △□○ — мембрана, обработанная раствором NaOH

этанола показали, что с изменением концентрации спирта, применяемого для обработки мембраны (75%- и 90%-ный), и продолжительности обработки величина пор мембраны сильно изменяется и получаются различные значения молекулярных весов (рис. 140 и 141).

Аналогичные данные были получены Робертсоном и др. [49] при определении молекулярного веса поливинилацетата в ацетоне. В качестве мембраны они использовали целлофан, проницаемость которого меня-

лась в зависимости от метода обработки, поэтому при измерениях получались разные значения P/c (рис. 142).

Различные авторы при определении молекулярного веса полимеров осмотическим методом применяли самые разные мембраны и по-разному их оценивали. Так, например, по утверждению Вагнера [18], наилучшим материалом для мембран является регенерированная влажная целлюлоза, и толщина пленки из нее во влажном состоянии должна составлять приблизительно 0,1 *мм*, что соответствует обычному упаковочному целлофану. Флори считает, что такую мембрану можно успешно применять для определения осмотического давления разнообразных систем, как, например, полиизобутилен в циклогексане, поливинилацетат в ацетоне и бензоле, эфиры целлюлозы в ацетоне и в разнообразных растворах солей [50, 51].

Вагнер [18], пользуясь мембраной из целлофана, измерял молекулярные веса полимеров в пределах от 10 000 и выше.

Многие авторы [23, 52—54] применяли мембраны из регенерированной целлюлозы, полученной денитрированием нитроцеллюлозных пленок, но эти мембраны не так однородны, как целлофан. Они более проницаемы, чем мембраны, изготовленные из промышленного целлофана, хотя их проницаемость полностью зависит от способа приготовления нитратной пленки [53, 55].

Картер и Рекорд [56] считают, в свою очередь, что мембраны из денитрированной нитроцеллюлозы непригодны для измерения молекулярного веса, так как при денитрации мембрана разрушается и регулировать величину ее пор становится затруднительным.

Ниже приведены методики получения и обработки мембран, а также методики определения степени пористости мембран. Так как различные авторы применяли мембраны одного и того же типа для определения самых различных молекулярных весов, нет возможности привести методики получения и обработки мембран для каждого данного диапазона молекулярных весов. Для каждого типа мембран будет указан диапазон молекулярных весов, в котором автор использовал данную мембрану.

а) Обработка и приготовление мембран

В данном разделе рассматривается обработка и приготовление наиболее часто применяемых мембран как на целлофановой основе, так и на основе других материалов.

Целлофановые мембраны

В настоящее время наибольшее распространение нашли мембраны на целлофановой основе. Целлофан применяют или в «сыром» виде (без предварительной сушки), т. е. промышленный водный целлофан, который перед употреблением обрабатывают рабочим растворителем. Или перед обработкой растворителем целлофан выдерживают в определенном реагенте, для увеличения или уменьшения пор. В качестве мембран применяются следующие типы целлофановых пленок: целлофан (гидратцеллюлоза) и ультрацеллафильтр (деацетилированный ацетат целлюлозы) [69].

Существует несколько марок целлофана, например «целлофан-300», «целлофан-600» — импортные марки. В качестве мембраны применяют также отечественный целлофан. Однако он не всегда однороден по величине пор, поэтому необходимо подбирать подходящие кусочки под микроскопом.

Ультрацеллафильтр по убывающей пористости можно разбить на следующие типы: ультрацеллафильтр пористый (Ultra-Cella-Filter «fein»), ультрацеллафильтр мелкопористый (Ultra-Cella-Filter «feinst») и ультрацеллафильтр очень мелкопористый (Ultra-Cella-Filter «allerfeinst»).

Следует принимать во внимание, что имеющиеся в продаже мембраны на целлофановой основе, даже одной и той же марки, качественно различны, т. е. имеют различную пористость. Эти «колебания пористости» особенно сказываются при измерениях нефракционированных или плохо фракционированных продуктов. При работе с фракционированными высокомолекулярными полимерами (мол. веса выше 50 000) можно применять мембраны с повышенной пористостью, так как большие молекулы растворенного вещества не смогут пройти через поры, а проницаемость растворителя увеличится. Тем самым уменьшится время, необходимое для достижения равновесия. Перед началом работы с растворами полимеров желательно проверять пористость мембраны, т. е. степень ее проницаемости для данного растворителя. В зависимости от времени и способа обработки целлофановой мембране можно придать желаемую пористость.

Методика Доннета и Роха [57, 58]

Доннет и Рох предложили методику получения малопористых целлофановых мембран, позволяющих определять молекулярные веса полидисперсных полимеров. Авторы нашли, что целлофановая мембрана, набухшая в воде, при погружении в метилэтилкетон сжимается в 3—5 раз. При этом, вероятно, поры мембраны сжимаются и проницаемость растворенного вещества через нее становится практически равной нулю.

Такая мембрана менее проницаема, чем ультрацеллафильтр очень мелкопористый.

Чтобы сжатие мембраны было равномерным, мембрану, хранившуюся в воде, помещают в смесь равных объемов метанола и метилэтилкетона, в которой сжатие более медленное, чем в чистом метилэтилкетоне.

В этой смеси мембрану оставляют до тех пор, пока диаметр ее не достигнет $^4/_5$ первоначального (от 5 до 15 мин., в зависимости от содержания воды в мембране). Отжатую мембрану погружают на 12 мин. в чистый метилэтилкетон, затем (приблизительно на 1 мин.) в метанол.

Такую мембрану зажимают в осмометре и заливают растворителем. Во время работы пористость мембраны не изменяется.

Доннет и Рох исследовали полидисперсный полистирол и нашли, что при мол. весе 67 800 ошибка измерения составляет 5%.

При измерении молекулярного веса того же самого полистирола на осмометре, в котором использовалась предварительно необработанная целлофановая мембрана, был получен мол. вес 120—130 тыс.

Методика Вагнера [18]

Не подвергнутая сушке регенерированная целлюлоза является наиболее удовлетворительным материалом для мембран. Мембрана должна иметь во влажном состоянии толщину около 0,1 *мм*. Мембрану до начала опыта необходимо хранить в разбавленном растворе формальдегида (для устранения действия бактерий). Перед употреблением мембрану тщательно промывают дистиллированной водой для удаления всего формальдегида. Если при определении молекулярного веса растворите-

лем является органическая жидкость, то из мембраны вытесняют воду последовательным промыванием ее в водных растворах ацетона с возрастающей концентрацией ацетона: 25, 50, 75 и 100%.

Этот метод обработки заметно не изменяет проницаемости мембраны.

Методика Картера и Рекорда [56]

Сухой целлофан сначала смачивают несколько раз в теплой воде, чтобы удалить пластификатор. Затем проницаемость мембраны по отношению к рабочему растворителю (например, к ацетону) регулируют смачиванием ее водно-этаноловой смесью. Мембрана с пониженной проницаемостью была получена погружением ее в смесь с большим содержанием спирта, а с повышенной — погружением ее в смесь с большим содержанием воды. Перед погружением в безводный ацетон мембрану выдерживают в абсолютном этаноле в течение 12 час. (более длительная выдержка в абсолютном этаноле понижает проницаемость мембраны). При хранении мембраны в безводном ацетоне ее проницаемость не меняется.

Обработанную таким образом мембрану Картер и Рекорд применяли для определения молекулярных весов полисахаридов в пределах от 3000 до 1 000 000.

Методика Робертсона [49]

Сухой целлофан-600 вымачивают сначала в теплой воде, затем — в водном растворе NaOH данной концентрации при температуре 25° С. Проницаемость мембраны может меняться в зависимости от продолжительности обработки ее и от концентрации NaOH (табл. 25). Влияние продолжительности вымачивания в растворе NaOH на проницаемость к растворителю тщательно не изучалась, так как оказалось, что продолжительность вымачивания сказывается на свойствах мембраны менее существенно, чем концентрация щелочи.

Таблица 25

Зависимость проницаемости целлофана-600 от метода обработки

Концентрация NaOH, %	Продолжительность вымачивания, мин.	Толщина мембраны, *см*·10³	$G_{уд}^{*}\cdot10^{13}$
2	15	7,5	9,0
4	15	9,0	12,0
6	15	14,6	16,4
8	15	14,0	21,0
10	30	10,0	36,0

* Проницаемость по отношению к ацетону при 30°С.

Излишек NaOH удаляют добавлением (прикапыванием) смеси эфир — вода или смеси этанол — вода (50 : : 50). Мембрану в течение 15 мин. выдерживают в абсолютном этаноле, затем ее погружают в безводный ацетон. Наличие NaOH в мембране устанавливают сжиганием целлофана и экстрагированием водой остатка NaOH из мембраны с последующим исследованием водного экстракта.

Если NaOH весь удален из мембраны, то мембрана по своим свойствам напоминает мембрану Картера и Рекорда [56]. Мембраны, выдержанные в 6%-ном водном растворе NaOH в течение 15 мин., как было найдено Робертсоном, проницаемы для ряда изученных полимеров, например для поливинилацетата с мол. весом от 93 000 до 850 000.

Методика Флори [38]

Для понижения проницаемости целлофановой мембраны ее помещают на 15 мин. в кипящую воду, а затем в течение 3—7 час. пропитывают 7*N* водным аммиаком. Обработанную таким образом мембрану промывают три раза (по 15 мин.) дистиллированной водой и переносят в смесь метанола и воды (1:1), после чего мембрану хранят в метаноле.

Для повышения проницаемости целлофановой мембраны вместо водного аммиака используют 30%-ный водный NaOH.

Был измерен молекулярный вес полиизобутилена (мол. вес 90 000) в циклогексане при 30 и 8° С и полиизобутилена в бензоле — при 24,5 и 50°С.

Методика Догадкина и др. [20]

Мембраны, изготовленные из ультрацеллафильтра пористого, обрабатывают этанолом и приклеивают водным раствором поливинилового спирта к ячейке осмометра с широкими фланцами. Затем склеивающий слой нагревают при 70—100° С в течение 20 мин., причем мембрану прижимают к ячейке осмометра небольшим грузом. Приклеенную таким образом мембрану промывают рабочим растворителем и до начала опыта хранят в том же растворителе. Применяя такую мембрану, авторы достигали равновесия на осмометре через 4—6 час. после начала опыта.

Был измерен молекулярный вес натурального каучука в толуоле в пределах от 200 000 до 240 000.

Методика Бартона и Ханта [93, 94]

Бартон и Хант предложили методику приготовления целлофановой мембраны толщиной 30 Å.

1 *г* целлофана растворяют в 400 *г* амилацетата. Приготовленный раствор прикапывают к дистиллированной воде. После того, как амилацетат испарится, на поверхности воды образуется тонкая бесцветная пленка, которую удаляют с поверхности воды при помощи железного или латунного кольца.

Коллодионные мембраны[1]

Методика Дюкно Вацека [54]

Стеклянную трубку радиусом 4 *см* и длиной 3 *см* приводят в равномерное и плавное вращение, совершенно исключающее толчки. Ось трубки имеет форму трубочки, на которой имеется несколько отверстий, через которые раствор подается внутрь трубки и пропускается равномерный ток сухого воздуха, необходимый для испарения растворителя.

Приготовляют растворы нитроцеллюлозы и ацетилцеллюлозы различной концентрации, причем к ним прибавляют различные количества пластификаторов, которые образуют аддитивные соединения с эфирами целлюлозы. Толщина получаемой пленки зависит от концентрации раствора, а пористость ее — от количества добавляемого пластификатора.

Пленку тщательно высушивают током продуваемого воздуха, затем ее вынимают из трубки, осторожно денитрируют или омыляют, при этом аддитивное соединение соответствующего эфира целлюлозы разлагается

[1] 2—5%-ный раствор тринитроцеллюлозы в смеси эфир-спирт называется коллодием.

и получается равномерная по пористости целлюлозная пленка, колебания в толщине которой не превышают 1%. Величину пор таких пленок можно регулировать настолько точно, что пленки могут применяться и при определении молекулярного веса низкомолекулярных веществ.

Методика Скатчарда и др. [59]

Авторами использовалась мембрана из коллодия, приготовленная из 8 *г* безводного раствора нитроцеллюлозы в 32 *мл* этиленгликоля, 50 *мл* этилового эфира и 150 *мл* этанола. Проницаемость мембраны можно варьировать изменением количества гликоля в смеси. Если мембрана приготовлена тщательно, то равновесие в осмометре наступает через 1—2 часа.

Методика Жукова и др. [23]

Методика Жукова и др. позволяет получать мембраны с оптимальными условиями.

В сосуд с чистой ртутью осторожно выливают 4%-ный раствор коллоксилина в смеси из 70% этилового эфира и 30% абсолютного этанола. Растворитель свободно испаряется с поверхности ртути в течение 3 час. при 20° С. После этого образовавшуюся пленку срезают со стенок сосуда острым ножом и погружают на несколько часов в проточную воду.

Денитрирование пленки производят спиртом (125 *мл*), через который предварительно в течение 20 мин. пропускают сильный ток сероводорода. Мембрану обрабатывают таким спиртом в течение 2 час., после чего ее вновь помещают на несколько часов в проточную воду. Затем пленку последовательно обрабатывают следующими жидкостями: 1) смесью 50% воды +50% спирта; 2) спиртом; 3) смесью 50% спирта+ +50% бензола и 4) бензолом. В каждой жидкости пленку выдерживают не менее 2 час. Последние две операции производят в осмометре, так как опыт показал, что при замене спирта бензолом мембрана уменьшается в размерах и теряет эластичность, после чего она уже не может быть герметично закреплена между пластинами осмометра.

Авторы измерили молекулярный вес нефракционированного каучука в бензоле и в смесях: 60% бензола+40% изоамилового спирта; 85% бензола+15% метанола; 45% бензола+55% гексанола.

Мембраны из поливинилового спирта [60]

Мембраны на основе поливинилового спирта позволяют проводить точные определения молекулярных весов неводных растворов полимеров до ~2000.

Используемый для получения мембраны поливиниловый спирт был приготовлен из поливинилацетата средней вязкости и содержал около 1% остаточных ацетатных групп. Мембрана была приготовлена выпариванием 1,5%-ного водного раствора поливинилового спирта при 26°±0,1° С и 40%-ной относительной влажности. Толщина мембраны 0,005—0,008 *мм*.

Перед использованием мембрану кондиционируют на воздухе с известной относительной влажностью в течение 5 дней, затем определяют содержание воды титрованием по методу Карла Фишера. Мембрану высушивают над окисью фосфора до постоянного веса. После дегидратации спиртом мембрану обрабатывают бензолом, погружая ее на 2 часа в спирто-бензольную смесь (1 : 1), а затем — на 3 часа в бензол. После этого мембрану закрепляют в осмометре.

Измерение проводили на осмометре Зимма — Мейерсона [26]. Равновесие устанавливалось за 2—3 часа.

Мембраны из поливинилбутираля или политрифторхлорэтилена [67]

Мембраны из поливинилбутираля устойчивы по отношению к щелочным растворителям. С течением времени их проницаемость несколько уменьшается, но может быть восстановлена обработкой 1 N раствором NaOH.

Иммергут и др. [31] предложили следующую методику приготовления мембраны из поливинилбутираля: 5%-ный раствор поливинилбутираля в 95%-ном этаноле наливают на вращающийся цилиндр (скорость вращения 14—20 об/мин) при комнатной температуре. Цилиндр целиком погружают в воду. На цилиндре образуется пленка-мембрана.

Мембрана из полихлортрифторэтилена может быть использована для работы со всеми органическими растворителями, а также со щелочами и медноаммиачным раствором. Она тоже весьма термостойка и инертна по отношению к окислителям.

Иммергут предлагает следующую методику получения мембраны из политрифторхлорэтилена: полимер диспергируют в ксилоле и затем разбрызгивают на пластинку из нержавеющей стали или хрома. Перед разбрызгиванием металлические пластинки промывают.

Стеклянные мембраны

Стеклянные мембраны [29] имеют то преимущество, что они могут быть применены при повышенных температурах и при работе с кислотами (за исключением плавиковой). Однако главным преимуществом их является устойчивость к прогибу, что позволяет проводить измерения динамическим способом и при повышенном давлении.

Изготовление пористого стекла, которое пригодно в качестве осмотической мембраны, описано Нордбергом [33], а изготовление стеклянной основы для мембраны приведено на стр. 177 (см. рис. 124).

Изготовление пористого стекла по Нордбергу [33]

Щелочно-боросиликатное стекло с низким содержанием Si плавят в тигле, затем прессуют, вытягивают и доводят до формы, немного большей, чем требуется. Приготовленное таким образом изделие вырезают по форме, шлифуют и обжигают при температуре ниже той, которая приводит к заметным деформациям.

Во время тепловой обработки стекло разделяется на две фазы (появление двухфазной системы можно проверить по возрастанию опалесценции при измерении светорассеяния). Обе фазы остаются взаимоперемешанными. Одна фаза богата окисью бора и частично растворима в кислотах; другая содержит больше Si (~96%) и устойчива к кислотам.

Поэтому можно провести выщелачивание нестабильной части стекла. Выщелачивание проводят в горячем разбавленном растворе кислоты. После выщелачивания нерастворившаяся часть стекла становится пористой. Пористое стекло промывают, чтобы удалить из пор борную кислоту и соли, а затем высушивают.

Состав стекла необходимо тщательно контролировать на всех стадиях процесса. Практически было показано, что максимальная толщина стекла при такой ее обработке может быть только 8 *мм,* что вполне удовлетворяет осмотическим мембранам.

Бактериальная мембрана

Методики приготовления бактериальных мембран описаны различными авторами [61—66]. Бактериальная мембрана — разновидность природной целлюлозы, вырабатываемой при соответствующих условиях ацетобактериями xylinum в среде дрожжевого экстракта, уксусной кислоты, сахарозы и спирта при 30° С. Через 24 часа на поверхности среды образуется пленка, которую можно использовать в качестве мембраны.

б) Применение мембран для специальных целей

Мембраны для измерения осмотического давления при высоких температурах

При определении осмотического давления при повышенных температурах очень важно подобрать мембрану, не меняющую в процессе измерений свою структуру. Необходимо, чтобы мембрана постепенно «привыкала» к высокой температуре [68]. Если температуру быстро повысить, от комнатной до 120° С, то мембрана может стать непригодной для осмотических измерений. Например, структура целлофана при высокой температуре изменяется настолько, что мембрана становится проницаемой для молекул полимера с большим молекулярным весом. Поэтому при применении в качестве мембраны целлофана необходимо температуру поднимать постепенно.

Шмидер [68] обрабатывал мембрану из целлофана следующим образом: мембрана помещалась в смесь псевдокумола с 10% диметилформамида. Затем температура постепенно повышалась до 40, 60, 80, 100 и 120° С. При каждой температуре мембрана выдерживалась не менее 48 час. После такой обработки мембрану можно охлаждать и вновь нагревать без предварительной обработки. Ориентировочные опыты показали, что при такой обработке пористость мембраны изменяется незначительно. Если исходная мембрана была проницаема для молекул с мол. весом 6000, то обработанная мембрана проницаема для молекул с мол. весом ниже 8000.

Хельфриц и др. [69] приводят три возможных типа мембран, которые можно использовать в высокотемпературных осмометрах:

1. Мембраны, специально изготовленные для высоких температур.
2. Обычные мембраны из целлофана. Они могут быть использованы на быстроизмеряющих осмометрах. Правда, эти мембраны при высокой температуре выдерживают только ограниченное число измерений.
3. Полиэтиленовые мембраны.

Иммергут и др. для осмотических измерений политрифторэтилена при высоких температурах предложили использовать полиэтилен [67].

Кроме того, может быть использована стеклянная мембрана [34] (см. стр. 196).

Мембраны для полимеров с низким молекулярным весом (15 000—10 000 и ниже)

Для полимеров с низким молекулярным весом необходимо применять мембраны с минимальной величиной пор или вовсе без пор. В последнем случае обмен растворителя через мембрану осуществляется за счет эффекта набухания этой мембраны в данном растворителе (см. стр. 204).

Многочисленными измерениями было установлено [52, 69, 72], что мембраны на основе целлюлозы, как, например, целлофан, ультрацелла-

фильтр, денитрированный коллодий при соответствующей обработке могут применяться для осмотических измерений молекулярных весов в области от 5000 до 15 000 [72].

Хуквей и Таунзенд [60], используя мембраны из поливинилового спирта, измерили молекулярные веса неводных растворов полимеров вплоть до 2000.

Кроме того, можно применять метод, описанный Дайлером и Элиазом [73]. Этот метод позволяет определять молекулярные веса от 10 000 и выше (см. стр. 203).

Мембраны, проницаемые для растворенного полимера [70, 71]

Главная трудность при определении осмотического давления, особенно с растворами веществ, имеющих молекулярные веса меньше чем 20 000, возникает из-за прохождения растворенного вещества через мембраны. Если мембрана проницаема, как для растворителя, так и для растворенного вещества, необходимо вносить ряд поправок, чтобы вычислить истинное осмотическое давление из измеренных значений.

Теоретически показано [71], что после определенного (~1—1,5 часа) времени измерения кривая зависимости логарифма осмотического давления от времени представляет собой прямую, которая может быть экстраполирована к нулевому времени измерения. Истинное значение начального осмотического давления вычисляется путем исправления экстраполированного значения с учетом скорости перехода растворенного вещества и растворителя через мембрану и с учетом коэффициента распределения растворенного вещества между мембраной и растворителем. Для этого из экспериментально найденных величин вычисляются различные поправки.

При использовании целлофановой мембраны Гардон и Массон [71] определили осмотическое давление сульфокислоты лигнина с мол. весом до 4300.

в) Пористость и проницаемость мембран

При подборе мембраны для данной системы полимер — растворитель желательно знать степень пористости мембраны.

От степени пористости мембраны зависит ее проницаемость (G). Проницаемость мембраны — величина, которую можно количественно учитывать и регулировать, изменяя и регулируя величину пор мембраны. Часто проницаемость мембраны характеризуют константой проницаемости (p).

Определение пористости мембран [23, 74—76]

Существуют различные методики определения пористости мембран, некоторые из которых мы приводим ниже.

Методика Манегольда [75]

[Определение общей (объемной) пористости мембран]

Под общей пористостью разумеется объемная пористость, т. е. объем, занимаемый порами по отношению к объему всей мембраны.

Обычные методы определения объемной пористости — взвешиванием сухого и пропитанного водой образца, а также определение из истинного и кажущегося удельного веса образца — не всегда пригодны, так как из-за неполного удаления воды с поверхности образца возникают большие ошибки. Кроме того, трудно точно определить кажущийся

удельный вес. Эти затруднения могут быть устранены при использовании методики Манегольда, основанной на взвешивании в воде и в жидкости, не смешивающейся с водой, например в четыреххлористом углероде, пропитанного водой образца.

Сначала определяют объем мембраны, насыщенной водой ($v_н$):

$$v_н = \frac{w_н - w'_н}{\rho' - \rho}, \tag{9}$$

где $w_н$ и $w'_н$ — вес в воде и четыреххлористом углероде насыщенной водой мембраны; ρ и ρ' — плотности воды и четыреххлористого углерода.

Затем определяют вес сухой мембраны $w_с$ (мембрану высушивают при 80° С до постоянного веса) и находят ее удельный вес ($\rho_м$) по уравнению

$$\rho_м = \frac{w_с}{w_с - w_{н,\,H_2O}}. \tag{10}$$

Общую пористость мембраны вычисляют по уравнению

$$O = 1 - \frac{w_{н,\,H_2O}}{v_н(\rho_м - 1)}. \tag{11}$$

Методика Манегольда дает вполне удовлетворительные результаты, в особенности для мембран большой пористости, которые дают расхождение параллельных результатов, равное ~1%.

Методика Германа [76]

Для определения размеров пор мембраны автор применил электронный микроскоп. Чтобы увеличить контрастность изображения пор, мембраны пропитывались растворами PbS, $PbSO_4$ и $AgCrO_4$ с последующим осаждением кристаллов соли внутри пор. На микрофотографиях обработанных таким образом мембран наблюдались плотные изображения пср на фоне более прозрачных непористых участков.

Проницаемость растворителя через мембраны [16]

Эффективность мембраны определяется способностью не пропускать относительно низкомолекулярные фракции полимера при сохранении достаточной скорости прохождения чистого растворителя.

Определение проницаемости растворителя через мембрану можно осуществить по следующему методу[1]. Внутрь ячейки и во внешний цилиндр осмометра наливают чистый растворитель, устанавливают в капиллярах (в измерительном и капилляре сравнения) разные уровни растворителя и отмечают время их выравнивания. Если в осмометре имеется один капилляр, то измеряют время, когда уровень растворителя достигнет высоты капиллярного поднятия для данного растворителя в этом капилляре.

Для количественного определения проницаемости растворителя через мембрану пользуются формулой Куна [78]:

$$G = \frac{2{,}303 \cdot S \cdot f}{d \cdot F \cdot g} \frac{(\lg \Delta h_0 - \lg \Delta h_t)}{t} [см^3 \cdot сек \cdot г^{-1}], \tag{12}$$

---

[1] Этот метод обычно приписывают Френчу и Эварту [19] или Ферри [77], хотя он был применен намного раньше Бьеррумом и Манегольдом [96] при определении проницаемости коллодионных мембран.

где G — проницаемость в $см^3 \cdot сек \cdot г^{-1}$; S — толщина мембраны в $см$; g — ускорение силы тяжести в $см \cdot сек^{-2}$; f — площадь поперечного сечения капилляра в $см^2$; d — плотность растворителя в $г/см^3$; F — площадь мембраны в $см^2$; Δh_0 и Δh_t — разность уровней в капилляре в начальный момент и к моменту времени t.

Очень часто проницаемость мембраны выражается через константу проницаемости (p, час$^{-1}$). Согласно Френчу и Эварту [19], она может быть определена по уравнению

$$p = \frac{f(\lg \Delta h_0 - \lg \Delta h_t) \cdot 2{,}303}{F \cdot t}, \qquad (13)$$

где t — время в часах.

Из уравнений (12) и (13) получим

$$p = \frac{G}{S} \cdot 3600 \cdot d \cdot g. \qquad (14)$$

При использовании жестких мембран, например из стекла, для которых механическая деформация практически исключается, измерения могут быть значительно ускорены приложением давления P к столбу растворителя. При этом величина

$$\frac{\lg \Delta h_0 - \lg \Delta h_t}{t}$$

в уравнении (13) заменяется на выражение

$$\frac{d \cdot g\,(d\,\Delta h/dt)}{2{,}303 \cdot P},$$

поскольку при достаточно высоком внешнем давлении P можно пренебречь разностью гидростатических давлений в капиллярах осмометра.

Для определения значения G (или p) проводят несколько параллельных измерений.

Если величина G (или p) меняется от опыта к опыту, это указывает на дефект мембраны или осмометра. В этом случае следует испытать осмометр на герметичность, а растворитель — на наличие загрязнений. При работе с мембранами очень низкой проницаемости может создаться впечатление о непостоянстве величины проницаемости в результате того, что скорость испарения из капилляров имеет тот же порядок, что и скорость прохождения растворителя через мембрану. Величина проницаемости может быть непостоянной, если происходит набухание мембраны, или, например, отнятие воды растворителем у мембран из гидратцеллюлозы или поливинилового спирта, или в случае, если мембрана прогибается.

Обычно мембрана должна постепенно «привыкать» к данному растворителю.

Так, например, полностью высушенные мембраны из гидратцеллюлозы (целлофан-600) совершенно непроницаемы по отношению к бутанону, в котором они не набухают. Однако, если мембраны поместить в бутанон после предварительной обработки их водой (в которой они набухают) и затем метанолом, то они становятся хорошо проницаемыми по отношению к бутанону.

В табл. 26 и 27 приводятся проницаемости целлофановых мембран для различных растворителей и зависимость проницаемости целлофановых мембран от времени их пребывания в растворителе [16, 79]. Пред-

Таблица 26

Проницаемость (G) мембран из целлофана-600 для различных растворителей

Растворитель	G, $[см^3 \cdot сек \cdot г^{-1}] \cdot 10^{-13}$	Число измерений	Отклонение
Ацетон	1,4	1	
Бутанон	1,2	21	0,7
Ацетонитрил	1,2	2	0,1
Тетрагидрофуран	1,2	1	
Тетралин	0,13	2	0,01
н. Гептан	0,37	5	0,05
Циклогексан	0,3	1	
Четыреххлористый углерод	0,23	1	
Хлороформ	0,5	3	0,1
Вода	0,9	1	
Метанол	1,3	2	0,05
Бензол	0,25	5	0,15
Ксилол	0,26	7	0,12
Диметилформамид	0,8*	8	0,1

* Проницаемость мембран из целлофана-600 и целлофана-300.

Таблица 27

Зависимость проницаемости (G) мембран из целлофона-600 от времени пребывания мембраны в растворителе

Растворитель	Время пребывания мембраны в растворителе	G, $[см^3 \cdot сек \cdot г^{-1}] \cdot 10^{-13}$	Растворитель	Время пребывания мембраны в растворителе	G, $[см^3 \cdot сек \cdot г^{-1}] \cdot 10^{-13}$
Бензол	4 мес.	0,10±0,02	Диметилформамид	1 мес.	0,72
Бутанон	1 неделя	1,8			
»	3 недели	1,9	»	1,5»	0,83±0,03
»	7 недель	1,7	»	2 »	0,80±0,02
»	4 мес.	1,4±0,1	»	2 года	0,87
»	6 »	1,3±0,05			
»	10 »	1,1	»	—	0,86*
»	—	0,42±0,73*	Ксилол	3 мес.	0,19
»	1 мес.	0,96±0,01**	Метанол	—	1,4±0,1***

* После измерения осмотического давления раствора полимера.

** Проницаемость мембраны из целлофана-300.

*** Мембрана предварительно выдержана в бутаноле в течение 6 мес.

варительно, для набухания, мембраны выдерживали в смеси метанол — вода и в метаноле, в смеси метанол — рабочий растворитель и в рабочем растворителе.

Таким образом, мембраны из целлофана после соответствующей обработки имеют значения проницаемости для растворителя в области, рассчитанной Куном для набухающих мембран ($G = 10^{-13}$ $см^3 \cdot сек \cdot г^{-1}$).

Сравнение различных растворителей показывает, что понижение проницаемости мембраны (сужение пор) в большинстве случаев происходит в жидкостях, не смешивающихся с водой. Вероятно, постепенное отнятие связанной с целлюлозой воды обусловливает в этом случае процесс сужения пор, причем в вытесняющем растворителе мембрана не набухает. В растворителях, неограниченно смешивающихся с водой (например, диметилформамиде, метаноле), проницаемость мембраны не понижается со временем и в них мембраны могут набухать.

К медленно диффундирующим растворителям относятся ароматические, алифатические и галогенированные углеводороды. Быстрее диффундируют низшие спирты, кетоны, диметилформамид, вода. Проницаемость целлофановых мембран очень сильно падает при повышении температуры, особенно выше 100° С [79]. Уменьшение проницаемости сопровождается разложением мембраны с изменением цвета. Поэтому применение целлофановой пленки для измерения осмотического давления при повышенных температурах возможно только или в течение короткого времени или после предварительного «привыкания» мембраны к высокой температуре (см. стр. 197).

В табл. 28 приведена проницаемость различных мембран для разных растворителей.

Таблица 28

Проницаемость различных мембран для разных растворителей [79]

Тип мембраны	Растворитель	Температура, °С	Константа проницаемости p, час$^{-1}\cdot 10^5$	Проницаемость G, [$см^3 \cdot сек \cdot г^{-1}$]$\cdot 10^{-13}$
Денитрированный коллодий	Ацетон	26	100—700	60—420
Полиамид	Вода	25	0,18	0,012
Поливиниловый спирт	Бутанон	21,25	57	—
» »	Толуол	21,25	27	—
Стекло	Ацетон	20—25	—	1,00
»	Бутанон	25	—	1,8
»	Вода	20—25	—	0,36
»	Диметилформалид	25	—	0,7
»	Муравьиная кислота	25	—	0,85
Терилен	Вода	25	1—3	0,071—0,21
Ультрацеллафильтр пористый	Бензол	20	80—250	26—81
»	Бутанон	25	208	73
»	Толуол	25	256	—
мелкопористый	Бензол	20	3—6	1—2
»	Бутанон	30,8	49—83	—
»	Вода	25	360	100
»	Толуол	30,4	85	—
очень мелкопористый	Бутанон	25	14	3,2—4,1
» »	Вода	25	7,7—9,7	2,2—2,7
Ультрацеллафильтр-30	Бутанон	15	—	400—600
Целлофан-600	»	25	4,2—8,1	0,91—1,8
Целлофан, обработанный щелочью	Ацетон	26	5—10	1,4—28

«Идеальная» мембрана должна быть проницаема для растворителя и полностью непроницаема для растворенного вещества, т. е. мембрана должна быть полупроницаемой. Добиться полной непроницаемости для растворенного вещества практически не удается, за исключением тех случаев, когда в качестве мембраны используется паровая фаза растворителя.

Если применять другие типы мембран, то для каждой из них существует предельный молекулярный вес. Молекулы полимера, имеющие молекулярный вес ниже этого предела, проходят через мембрану. Так, например, если мембрана изготовлена из стекла, то она «не пропускает» полимер с мол. весом выше 3500, из целлофана — выше 4500, из ультрацеллафильтр мелкопористого и очень мелкопористого — выше 10 000 [79].

Для определения количества продиффундировавшего через мембрану вещества предложены [79] следующие методы, позволяющие устанавливать изменения концентрации в растворе: высушивание и взвешивание, определение показателя преломления, измерение светорассеяния, высаживание полимера из раствора осадителем. Предложены также методы, не связанные с аналитическими определениями: «подход» к состоянию равновесия со стороны бо́льшего или меньшего гидростатического давления, замена «старого» растворителя свежим и определение максимума на кривой зависимости гидростатического давления от времени измерения. Кроме того, полупроницаемость мембраны можно оценить по методу, предложенному Дайлером и Элиасом [73].

Если отношение объема полуячейки для растворителя к объему полуячейки для раствора относительно мало, как это имеет место в осмометре Фусса — Мида, то на таком осмометре можно контролировать количество и молекулярный вес проникших через мембрану низкомолекулярных частиц.

Для этого раствор и растворитель заливают каждый в свою ячейку. Осмометр оставляют стоять на несколько часов, причем через каждые 1—2 часа делают замеры (рис. 143). Затем из ячейки для растворителя удаляют «старый» растворитель и добавляют свежую порцию (в точке *1*). Если через мембрану проникают низкомолекулярные частицы, то после добавления свежей порции растворителя осмотическое давление повышается. Из разницы в осмотическом давлении до и после добавки свежего растворителя вычисляют молекулярный вес проникающих частиц.

Метод Дайлера и Элиаса рекомендуется для измерения молекулярного веса низкомолекулярной части полимера, которая может проникать через мембрану. Жуковым и др. [23] был предложен другой метод оценки полупроницаемости мембран.

Раствор полимера фильтруют через мембрану под давлением с последующим исследованием фильтрата на присутствие в нем растворенного вещества. Для этого 1,5%-ный раствор исследуемого полимера наливают в правую полуячейку осмометра, а левую полуячейку наполняют растворителем. Осмометр оставляют на 1—2 суток при разности уровней в капиллярах 50—60 *см*. Затем содержимое левой полуячейки выпаривают для определения концентрации полимера.

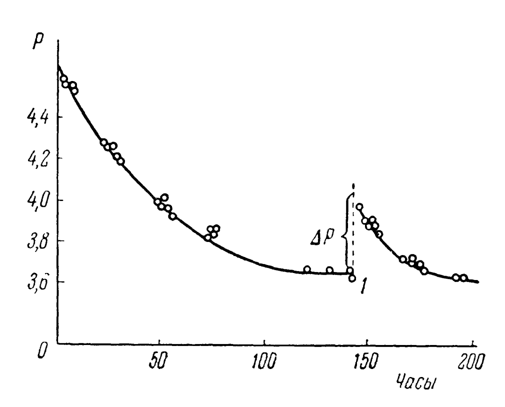


Рис. 143. Оценка полупроницаемости мембран [73]

Оказалось, например, что мембрана из денитрированной целлюлозы со средним радиусом пор 8,2 $m\mu$ пропускает около 10% растворенного каучука, а мембрана из денитрированной целлюлозы со средним радиусом пор 3,3 $m\mu$ практически непроницаема для него.

Таким образом, было выяснено, что оптимальная величина среднего радиуса пор мембраны, предназначенной для осмометрии каучука (мол. вес 194 000), лежит в пределах 3—5 $m\mu$.

г) Набухание мембран

Набухание мембраны в определенной степени оказывает влияние на ее проницаемость. Однако при выборе мембраны некоторые авторы [23] считают, что она не должна сильно набухать в данном растворителе. Другие же полагают [22, 80], что предназначенная для осмотических измерений мембрана должна несколько набухать в данном растворителе, так как в этом случае конечное значение химического потенциала растворителя внутри мембраны будет способствовать обмену растворителя между обеими полуячейками. Если мембрана имеет очень маленькие поры или совсем без пор, то обмен растворителя через мембрану осуществляется только за счет набухания этой мембраны в растворителе.

Пакшвер и Быкова [80] считают, что скорость диффузии растворителя зависит от степени набухания мембраны, например из гидратцеллюлозы.

Невысушенные и не подвергшиеся механическому натяжению пленки имеют более рыхлую молекулярную структуру, чем пленки, высушенные под натяжением при повышенной температуре. Поэтому вода и ОН-ионы легче проникают в глубь структуры не подвергшихся сушке гидратцеллюлозных пленок; это вызывает, в свою очередь, более сильное набухание и приводит к увеличению коэффициента диффузии пропорционально проценту набухания.

Набухание гидратцеллюлозы в воде или растворителе сопровождается ослаблением водородных связей между ОН-группами соседних целлюлозных молекул. Ослабление этих водородных связей, в свою очередь, приводит к сдвигу макромолекул и к увеличению размера внутренних межмолекулярных пор.

Увеличение размера пор приводит к ускорению диффузии растворителя внутрь мембраны. Скорость диффузии в начальный неустановившийся период значительно меньше скорости диффузии в стационарных условиях. Это объясняется тем, что диффузия в начальный период протекает в условиях первоначальной прочности водородных связей между ОН-группами гидратцеллюлозы.

д) Оптимальное число мембран, их диаметр и объем ячейки

Различными авторами с одинаковым успехом применяются осмометры, в которых имеется как одна, так и две мембраны. Применение двух мембран ускоряет установление осмотического равновесия, т. е. снижает время измерения. В этом достоинство осмометров с двумя мембранами. Однако применение двух мембран вносит и свои осложнения. Так, например, если осмометр «протекает», появляется прогиб мембраны и т. д., трудно решить, какая из двух мембран дает неправильные результаты. Поэтому целесообразнее применять осмометры, в которых натягивается только одна мембрана [69].

Существенным фактором при работе с осмометрами является подбор диаметра мембран и объема ячейки. Диаметры мембран между 5 и 10 *см* и объемы измерительных ячеек между 2 и 8 *см*^{3} оказались на практике наиболее подходящими [69].

6. ОШИБКИ В ОСМОМЕТРИИ

При определении молекулярного веса полимеров осмотическим методом необходимо учитывать ряд ошибок, которые могут возникнуть из-за адсорбции вещества на мембране, асимметрии мембраны, частичного проникновения растворенного вещества через мембрану, прогиба мембраны и т. д. [81—83]. Ниже будут подробно разобраны некоторые из этих причин ошибок в осмометрии.

а) Адсорбция вещества на мембране

Адсорбция на мембране, как было установлено Пататом и др. [16, 84—86], обусловлена наличием в растворе полимера низкомолекулярных фракций. Обычно величина адсорбции составляет примерно 1 *мг* на 100 *см*^{2} поверхности мембраны. Поэтому величина адсорбции находится в пределах ошибок при осмотических измерениях и не очень искажает величину осмотического давления. Обычно ошибки при осмотических определениях, получаемые в результате адсорбции, составляют от 0,3 до 14,4% [87].

Однако Клевердон и др. [88], рассматривая влияние природы мембраны на величину молекулярного веса полистирола, показали, что среднечисловой молекулярный вес полистирола в растворе бензола при работе с мембраной из поливинилового спирта был равен 156 000 [60], а при применении мембраны из денитрированного нитрата целлюлозы — мол. вес 222 500 [46].

Клевердон считает, что это различие не может быть обусловлено разной проницаемостью мембран для низких фракций (мембраны из денитрированного нитрата целлюлозы проницаемы для полимеров с мол. весом 30 000, а из поливинилового спирта — с мол. весом <1000). В частности, было показано отсутствие полистирола в части осмометра, заполненной растворителем.

Это явление можно объяснить адсорбцией полимера мембраной. Хельфриц же указывает, что, согласно литературным данным, высоты поднятия могут отличаться от истинных значений, вследствие адсорбции, на 50%. Им для проверки влияния адсорбции были изготовлены две мембраны из коллодия, которые дополнительно были денитрированы по методу Монтанна и Джилка [52]. Одна мембрана была изготовлена на гладкой стеклянной пластинке. Она давала одинаковые показания, когда ее ставили то одной, то другой стороной по отношению к раствору, т. е. не проявляла асимметрии (см. ниже). Другая мембрана была изготовлена на искусственно шероховатой стеклянной пластинке, и поэтому мембрана имела одну гладкую, другую шероховатую поверхность.

Когда во время измерения мембрана была повернута гладкой поверхностью к раствору, то получились такие же значения, что и в первом случае; если мембрана была повернута шероховатой стороной, то получались искажения измерений до 50%. Измерения проводились с одинаковыми стандартными веществами (фракциями полистирола).

Таким образом, чтобы свести к минимуму эффект адсорбции, необходимо выбирать мембраны с очень гладкой поверхностью. Кроме того, чтобы избежать влияния адсорбции растворенного вещества на мембране [57, 58] перед заливкой раствора и растворителя в осмометр, согласно Доннету и Роху [57], мембрану следует обрабатывать следующим образом: раствор и растворитель заливают каждый в свою ячейку и оставляют в контакте с мембраной примерно 1 час, до насыщения мембраны полимером при данной концентрации. Для каждой концентрации операцию повторяют 10—20 раз. После этого мембрана готова для определения осмотического давления при данной концентрации.

Если необходимо работать с несколькими концентрациями, то для того, чтобы избежать десорбции растворенного вещества, мембрану обрабатывают раствором более низкой концентрации, как описано выше.

б) Асимметрия мембраны

Если по обе стороны от мембраны поместить растворитель, то высота уровня жидкости с одной стороны от мембраны должна быть равна высоте уровня жидкости по другую сторону от мембраны. Однако на практике часто наблюдается заметная разница в высотах, достигающая иногда 1—2 *мм* столба жидкости. Это явление называется асимметрией мембраны [89].

Хельфриц [24] на основании литературных данных показал, что это явление вызвано различным состоянием поверхности мембраны (при получении мембраны одна из ее поверхностей всегда соприкасается с воздухом, а другая — со стеклом, ртутью и т. д.). Поэтому после закрепления мембраны в осмометре необходимо проверять, имеет ли данная мембрана асимметрию, и если имеет, то какова ее величина. Если величина асимметрии невелика и составляет 0,1—0,2 *мм*, что находится в пределах ошибок измерения, то ею можно пренебречь [89]. При большом значении асимметрии необходимо вносить поправку.

Для избежания внесения ошибки в полученные данные за счет эффекта асимметрии все мембраны перед измерением необходимо «приучать» к растворителю в течение нескольких дней. Так, свежеприготовленная мембрана из целлофана обычно имеет большое значение асимметрии, но если мембрану выдержать в растворителе в течение одной — двух недель, асимметрия мембраны исчезает [89].

Однако эффект асимметрии мембраны при измерении осмотического давления обнаруживали не все авторы, например, Элиас [16], который работал с большим количеством растворителей и применял различные мембраны. Он использовал следующие мембраны и растворители:

мембраны: целлофан-600, целлофан-300, поливиниловый спирт, двойные мембраны из поливинилового спирта и целлофана-400, ультрацеллафильтры мелкопористые и очень мелкопористые, стеклянные мембраны;

растворители: н. гептан, бензол, толуол, ксилол, тетралин, метанол, ацетон, бутанол, циклогексанон, тетрагидрофуран, диоксан, диметилформамид, хлороформ, четыреххлористый углерод, 1-хлорнафталин.

Наблюдаемую другими авторами асимметрию мембран Элиас [16] объясняет следующими причинами: 1) Негерметичность системы. При измерении на осмометрах Фусса — Мида Элиас обнаружил, что неравенство уровней в капиллярах является следствием негерметичности клапана. 2) Недостаточно продолжительное время измерения. 3) Растворитель состоит из нескольких компонентов (смешанные растворители, растворы солей, загрязнения).

В этом случае проникающая способность компонентов, как правило, различна. В результате гидростатического сверхдавления, имеющего место в начале измерения, происходит сдвиг концентрации одного из компонентов, которая очень медленно выравнивается в результате осмоса, и может из-за ограниченного времени измерения не успеть уравняться.

в) Прогиб мембраны («баллон-эффект») [16]

Мембрана, закрепленная в осмометре, подвергается воздействию со стороны гидростатического давления столбов жидкости. Это воздействие приводит к появлению так называемого прогиба, т. е. деформации мембран, в результате которой эффективная поверхность мембраны частично или полностью оказывается вне теоретической плоскости мембраны.

Величина прогиба зависит от конструкции осмометра, механических свойств мембраны и ее размера.

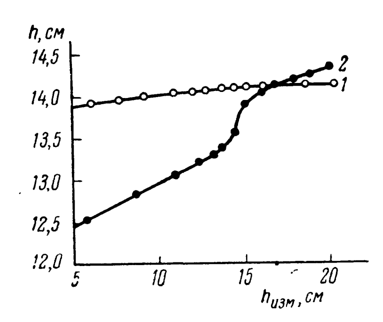


Рис. 144. Определение прогиба («баллон-эффекта») у различных мембран из целлофана [16]

1 — целлофан-600; 2 — целлофан-300

Для выявления прогиба мембраны в осмометре осмометр наполняют растворителем, изменяют при помощи шприца уровень жидкости по одну сторону мембраны и измеряют изменившуюся в результате этого высоту мениска по другую сторону мембраны. Количественно оценить величину прогиба мембраны не представляется возможным.

Прогиб мембраны может сильно искажать результаты динамических изменений при высоком давлении. Кроме того, прогиб мембраны затрудняет измерение очень малых осмотических давлений. Появление прогиба можно узнать по временному непостоянству проницаемости, если исключены все другие источники ошибок. На рис. 144 приведены результаты определения прогиба у мембран из различного целлофана. На абсциссе нанесена высота подъема в капилляре, из которого порциями брали растворитель при помощи шприца. На ординату нанесена высота подъема в другом капилляре.

г) Частичное высыхание мембран при заполнении осмометра раствором

Гарнес [90] нашел, что частичное высыхание мембран приводит к получению заниженных значений осмотического давления. Поэтому перед измерениями мембрану рекомендуется постоянно держать погруженной в растворитель, а для работы использовать осмометры, в которых исключается возможность высыхания мембраны при смене раствора, т. е. заполнить осмометр раствором и выливать раствор из осмометра при помощи шприца.

д) Испарение растворителя [16]

Понижение уровня жидкости в измерительном капилляре осмометра, особенно при применении легколетучих растворителей (ацетон, хлороформ, бензол и т. д.) и продолжительном времени опыта, иногда является следствием испарения растворителя, что не компенсируется парами растворителя, находящимися в цилиндре осмометра. Вызываемая этим ошибка обычно меньше 10^{-3} *мм* высоты подъема, но она становится заметной, если работать с очень летучими растворителями или очень плотными мембранами.

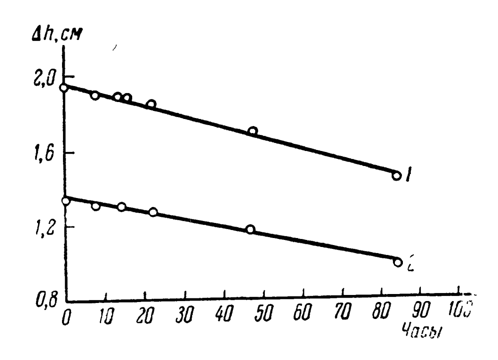


Рис. 145. Зависимость Δh от времени при испарении хлороформа из капилляров различной высоты, но одинакового диаметра [16]

1 — большая высота капилляра; 2 — малая высота капилляра

Величину этой ошибки можно определить при помощи двух неодинаково наполненных капилляров с равными диаметрами, заплавленных снизу и помещенных в цилиндр, насыщенный парами того же растворителя. На рис. 145 приведены результаты измерений с хлороформом.

Так как скорость испарения растворителя в обоих капиллярах различна и она изменяется с измене-

нием высоты мениска, то испарение можно принять за пропускную способность в действительности полностью непроницаемых мембран. Поэтому перед работой на осмометре с летучими растворителями и непроницаемыми мембранами рекомендуют проводить определение степени летучести растворителя.

е) Негерметичность осмометров

Перед окончательной заливкой в осмометр исследуемого раствора необходимо проверить осмометр на герметичность. Это очень серьезное и важное требование при работе со всеми типами осмометров.

Для этого в ячейку осмометра и цилиндр для растворителя заливают чистый растворитель (лучше с низкой вязкостью) и через измерительный капилляр продавливают воздух или азот. Если через уплотнения мембраны не будут пробулькивать пузырьки газа, то система герметична и с таким осмометром можно работать.

ж) Воздушные пузырьки в осмометре [16]

При неправильном заполнении системы (особенно в случае плохо смачивающего растворителя) внутри заполняемой ячейки, в растворе, могут остаться воздушные пузырьки. При повышенных температурах возникает опасность образования пузырьков пара. Такие включения воздуха или пара мешают измерению, так как объемы пузырьков изменяются с изменением высоты стоящей над ними жидкости, или иногда во время измерения пузырьки вдруг исчезают и изменяют высоту подъема. Поэтому перед измерением осмотического давления следует проверять наличие воздушных пузырьков в ячейках осмометра. Для этого на капилляры накладывают давление (воздухом или азотом). Понижение уровня жидкости в одном или двух капиллярах указывает на наличие воздуха. Пузырьки воздуха и пара можно легко удалить введением тонкой проволоки через капилляры до дна осмометра, после наполнения осмометра.

з) Диффузия растворенного вещества через мембрану [91]

При применении любого осмометра, кроме осмометра с паровой фазой Пальса и Ставермана [34], возможна диффузия растворенного вещества через мембраны. Для количественной проверки влияния диффузии растворенных молекул через мембрану осмометра на результат измерения молекулярного веса Аллен и Плейс [91] сравнивали среднечисловые молекулярные веса нескольких образцов полистирола с известным молекулярновесовым распределением.

Измерение проводилось с мембраной ультрацеллафильтр мелкопористый. Эта мембрана, как было установлено ими, вполне пригодна при значениях мол. веса больше 100 000.

Оказалось, что при молекулярных весах, меньших 75 000, начинает появляться различие между молекулярным весом, определенным осмотическим методом, и молекулярным весом, вычисленным из уравнения Марка — Хаунка (см. стр. 282).

Это различие возрастает с уменьшением молекулярного веса образца, вследствие чего Аллен и Плейс считают, что мембраны ультрацеллафильтр мелкопористый без предварительной обработки нельзя применять для определения осмотического давления низкомолекулярных образцов.

Как проверить и оценить количество и молекулярный вес продиффундировавшего вещества, см. стр. 203.

7. ТОЧНОСТЬ ОСМОТИЧЕСКОГО МЕТОДА [89]

Степень точности определения осмотического давления трудно оценить из-за того, что в процессе измерения может накладываться много ошибок. Так, например, точность полученных значений осмотического давления зависит от точности измерения высоты уровней в измерительном капилляре и капилляре сравнения и от степени влияния колебаний температуры на высоту Δh.

Если $h_{набл}$ раствора больше 1 *см*, ошибка в определении P/c составляет 1%.

Точность полученного при экстраполяции значения P/c зависит от метода экстраполяции.

Ошибка в определении осмотического давления обычно составляет 20% и более.

Пример расчета осмотического давления

При определении осмотического давления на всех осмометрах, кроме осмотических весов, мы находим следующие величины: h_1 — высоту поднятия раствора в измерительном капилляре; h_0 — высоту столба растворителя в измерительном капилляре, обусловленную поверхностным натяжением (капиллярное поднятие); она иногда называется поправочной высотой капилляра; $h_{ср}$ — высоту поднятия растворителя в капилляре сравнения (если нет капилляра сравнения, то измеряют высоту, на которую залит растворитель в цилиндре для растворителя); d_1 — плотность раствора в $г/см^3$ (плотность должна быть известна с точностью $\pm 0{,}005$). Обычно плотность раствора очень близка к плотности растворителя. Поправочная высота капилляра для чистого растворителя может быть принята в расчет (без внесения других поправок), если поверхностное натяжение раствора и растворителя не отличается больше чем на 5%. В большинстве случаев это соответствует действительности.

Зная приведенные выше величины, можно вычислить осмотическое давление (в *см* H_2O) по следующему уравнению:

$$P = (h_1 - h_{ср} - h_0) \cdot d_1. \qquad (15)$$

Однако когда измерение осмотического давления производится в водном растворе, высота равновесного уровня в измерительном капилляре при достижении равновесия снизу и сверху часто не совпадает из-за большого значения поверхностного натяжения воды и большого влияния чистоты внутренней поверхности капилляра на угол смачивания — вода — воздух. Поэтому в таких случаях на водяной столб наливают слой толуола [89].

Находим P/c для каждой концентрации и полученные значения P/c экстраполируем на бесконечное разбавление.

$$M_n = \frac{RT}{(P/c)_{c=0}}, \qquad (16)$$

где R — газовая постоянная, равная $8{,}44 \cdot 10^4$; T — температура в °K; c — концентрация в *г/100 мл*; P — осмотическое давление в *см* H_2O.

Пример расчета молекулярного веса полиэфира

Было измерено осмотическое давление полиэфира в хлороформе (уд. вес раствора при 20° С 1,489) при четырех различных концентрациях. Результаты опыта сведены в табл. 29.

Таблица 29

Пример расчета осмотического давления полиэфира

Концентрация, *г/100 мл*	h_1	h_0	$h_{ср}$	*P, см* H_2O	P/c
0,57	3,6	1,0	0,7	2,829	4,96
0,28	2,2	1,0	0,5	1,042	3,72
0,17	1,85	1,0	0,5	0,5212	3,47
0,08	2,44	1,0	1,2	0,3499	2,79

Температуру термостата поддерживают в пределах 20° C ± 0,01. Строят график зависимости *P/c* от *c*. Кривую необходимо правильно экстраполировать на нулевое разбавление.

Для этого лучше всего использовать метод наименьших квадратов. Это наиболее точный метод проведения прямой через несколько точек. Для расчета применяется следующая формула:

$$a = \frac{\sum x^2 \sum y - \sum x \sum xy}{n \sum x^2 - (\sum x)^2}$$

$$y = a + bx \tag{17}$$

$$b = \frac{n \sum xy - \sum x \sum y}{n \sum x^2 - (\sum x)^2}$$

где *n* — число концентраций.

Для случая, когда искомая величина $y = P/c$, уравнение (2) можно написать в следующем виде:

$$P/c = \frac{RT}{M} + A \cdot c, \tag{18}$$

тогда

$$y = P/c; \; a = \frac{RT}{M}; \; b = A; \; c = x.$$

ЛИТЕРАТУРА

1. P. J. Flory. J. Chem. Phys., **9**, 660 (1941); **10**, 51 (1942).
2. M. L. Huggins. Ind. Eng. Chem., **35**, 216 (1943).
3. W. R. Krigbaum. J. Polymer Science, **18**, 315 (1955).
4. W. R. Krigbaum, P. J. Flory. J. Am. Chem. Soc., **75**, 1775 (1953).
5. W. H. Stockmayer, E. F. Casassa. J. Chem. Phys., **20**, 1560 (1952).
6. A. Ishihara, R. Kayama. J. Chem. Phys., **25**, 712 (1956).
7. G. V. Schulz, H. Craubner. J. Polymer Science, **28**, 462 (1958).
8. G. M. Guzmán. An. Real. Soc. esp. fis., **B52**, 377 (1956).
9. K. Überreiter, W. Krull. Makromol. Chem., **24**, 50 (1957).
10. W. R. Krigbaum, Q. A. Trementozzi. J. Polymer Science, **28**, 295 (1958).
11. A. Ishihara. J. Chem. Phys., **18**, 1446 (1950).
12. M. S. Muthana, H. Mark. J. Polymer Science, **4**, 531 (1949).
13. N. Nakajima. Chem. Hugh. Polymer, **6**, 451 (1949).
14. W. I. Badgley, H. Mark. High Molecular weight Organic compounds, Interscience Publishers, Inc., vol. 6. New York — London, 1949, p. 81.
15. В. Н. Цветков. Журнал ВХО им. Д. И. Менделеева, **6**, 428 (1961).
16. H. G. Elias, R. Thomas, F. Patat. Makromol. Chem., **27**, 1 (1958).
17. G. W. Schulz. Z. Phys. chem., **A176**, 317 (1936).
18. R. H. Wagner. Ind. Eng. chem., Anal. Ed., **16**, 520 (1944); Высокомолек. соед., вып. 5, 34—39 (1946).
19. D. M. French, R. H. Ewart. Anal. chem., **19**, 165 (1947).
20. Б. Догадкин, И. Соболева, М. Архангельская. Исследование в области высокомолекулярных соединений. Доклады к 6-й конференции ВМС. Изд-во АН СССР, 1949, стр. 253.
21. R. O. Herzog, H. M. Spurlin. Z. Phys. chem., Bodenstein-Festband, 239 (1931).
22. R. M. Fuoss, D. J. Mead. J. Phys. chem., **47**, 59 (1943).
23. И. И. Жуков, И. Я. Поддубный, А. В. Лебедев. Коллоидн. ж., **10**, 421 (1948).
24. H. Hellfriz. Makromol. Chem., **7**, 184 (1951).
25. V. Desreux. Symposium über makromoleküle in Wiesbaden, Sektion II, 1959.
26. B. H. Zimm, I. Meyerson. J. Am. Chem. Soc., **68**, 911 (1946).
27. I. V. Stabin, E. H. Immergut. J. Polymer Science, **14**, 209 (1954).
28. E. Riesel, A. Berger. J. Polymer Science, **37**, 337 (1959).
29. H. G. Elias, T. A. Ritscher. J. Polymer Science, **28**, 648 (1958).
30. В. А. Виленский. Коллоидн. ж., **16**, 150 (1954).
31. E. H. Immergut, H. Mark. J. Polymer Science, **7**, 345 (1951).
32. R. W. Callard, F. E. Bailey, Jr., R. D. Lundberg. J. Polymer Science, **47**, 507 (1960).
33. M. E. Nordberg. J. Am. Ceram. Soc., **27**, 299 (1944).
34. D. T. F. Pals, A. J. Staverman. J. Polymer Science, **23**, 69 (1957).

35. L. H. Tung. J. Polymer Science, **24**, 333 (1957).
36. H. S. Pinner, J. V. Stabin. J. Polymer Science, **9**, 575 (1952).
37. И. С. Гильман, З. А. Роговин. Высокомолек. соед., **1**, 617 (1959).
38. P. J. Flory, H. Dooust. J. Polymer Science, **25**, 429 (1957).
39. J. Jullander, T. Svedberg. Nature, **153**, 523 (1944).
40. C. R. Masson, H. W. Melville. J. Polymer Science, **6**, 21 (1951).
41. B. Enoksson. J. Polymer Science, **6**, 575 (1951).
42. I. Jullander. Arkiv Kemi Mineral. Geol., **A21**, N 8, 1 (1945).
43. B. Enoksson. J. Polymer Science, **3**, 314 (1948).
44. R. M. Joshi. J. Polymer Science, **35**, 271 (1959).
45. F. Alvang, O. Samuelson. J. Polymer Science, **24**, 353 (1957).
46. D. Cleverdon, D. Laker. J. Appl. chem., **1**, 2 (1951).
47. H. J. Philipp, C. F. Bjork. J. Polymer Science, **26**, 255 (1957).
48. С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова. Высокомолек. соед., **1**, 439 (1959).
49. R. E. Robertson, R. McIntosch, W. E. Grummitt. Can. J. Res., **B 24**, 150 (1940).
50. P. J. Flory. J. Am. Chem. Soc., **65**, 372 (1943).
51. P. J. Flory. Principles of Polymer Chemistry. New York, 1953, p. 278.
52. R. E. Montanna, L. T. Jilk. J. Phys. chem., **45**, 1374 (1941).
53. W. I. Elford. J. Rath. Bact., **34**, 505 (1931).
54. Г. Марк. Современные методы исследования высокомолекулярных соединений. Л., ОНТИ, Химтеорет, 1936, стр. 8.
55. I. D. Ferrijy. Chem. Rev., **18**, 373 (1936).
56. S. R. Carter, B. R. Record. J. Chem. Soc., **1939**, 660.
57. I. B. Donnet, R. Roth. Comt. rend., **240**, 770 (1955).
58. I. B. Donnet, R. Roth. Bull. Soc. chim. France, N 10, 1255 (1954).
59. G. Scatchard, A. Gee, J. Weeks. Physic. chem., N 9, 783 (1954).
60. H. T. Hookway, R. T. Townsend. J. Chem. Soc., **1952**, 3190.
61. C. R. Masson, H. W. Welville. J. Polymer Science, **4**, 323 (1949).
62. H. W. Melville. Nature, **157**, 74 (1946).
63. H. Hibbert, L. Barsha. Can. J. Res., **5**, 58 (1931).
64. G. Tarr, H. Hibbert. Can. J. Res., **4**, 372 (1931).
65. N. Aschner. J. Bact., **33**, 249 (1937).
66. D. Cleverdon, D. Laker. J. Appl. chem., **1**, 6 (1951).
67. E. H. Immergut, S. Rollin, A. Salkind, H. Mark. J. Polymer Science, **12**, 439 (1954).
68. W. Schmieder. Kunststoffe, **50**, 166 (1960).
69. H. Hellfritz, H. Kramer. Kunststoffe, Heft 10, 450 (1956).
70. A. J. Staverman, D. T. F. Pals, Ch. A. Kruissink. J. Polymer Science, **23**, 57 (1957).
71. J. L. Gardon, S. G. Masson. J. Polymer Science, **26**, 255 (1957).
72. F. Patat. Z. Elektrochem., **60**, 208 (1956).
73. K. Dialer, H. G. Elias. J. Polymer Science, **18**, 427 (1955).
74. K. H. Maier, H. Bentelspacher. Naturwis., **40**, 605 (1953).
75. О. Н. Григорьев. Уч. зап. ЛГУ, Серия ест. наук, вып. 2, 6 (1945).
76. E. Hermann. Chem. Techn., **10**, 519 (1958).
77. I. D. Farry. Chem. Rev., **18**, 373 (1936).
78. W. Kuhn. Z. Elektrochem., **55**, 207 (1951).
79. F. Patat. Makromol. Chem., **34**, 120 (1959).
80. А. Б. Пакшвер, И. В. Быкова. Коллоидн. ж., **16**, 381 (1954).
81. Z. Menčik. J. Polymer Science, **18**, 424 (1955).
82. M. Nakamura, S. M. Skinner. J. Polymer Science, **18**, 424 (1955).
83. F. Alvang, O. Samuelson. Svensk papperstidn, **59**, 669 (1956).
84. A. Weissberger. Physic Methods of org. chem. (2ed.), Pat I, 487 (1949).
85. S. Rothman, A. Schwebel, S. G. Weissberg. J. Polymer Science, **11**, 381 (1953).
86. F. Patat, C. Schliebener. Symposium über Makromoleküle in Wiesbaden, 1959, IIC13.
87. A. F. Siriani, L. M. Wise, R. L. McIntosh. Can. J. of Res., **B25**, 301 (1947).
88. D. Cleverdon, D. Laker, P. G. Smith. J. Polymer Science, **11**, 225 (1953).
89. Цянь Жэнь-юань. Определение молекулярных весов полимеров. М., ИЛ, 1962.
90. A. A. Harness. J. Polymer Science, **24**, 492 (1957).
91. P. W. Allen, M. A. Place. J. Polymer Science, **26**, 386 (1957).
92. V. P. Barton, F. L. Hunt. Nature, **114**, 861 (1924).
93. P. H. Carnell, H. G. Cassidy. J. Polymer Science, **55**, 233 (1961).
94. R. A. Mock и др. J. Polymer Science, **11**, 447 (1953).
95. Chen Jung-shin, Juai Mei-na, Chien-Jan juan. Acta chim. Sinica, **24**, 222 (1958).
96. N. Bjerrum, E. Manegold. Kolloid-Z., **42**, 97 (1927).

Глава VII

ЭБУЛИОСКОПИЯ, КРИОСКОПИЯ И ИЗОПИЕСТИЧЕСКИЙ МЕТОД

1. ВВЕДЕНИЕ

Исходя из закона Рауля для идеальных растворов, можно показать [1], что повышение температуры кипения или понижение температуры замерзания растворов пропорционально молярной доле растворенного вещества:

$$\Delta T = \frac{RT_0^2}{\Delta H} \cdot N_1 , \tag{1}$$

где ΔT — повышение температуры кипения (или понижение температуры замерзания) в °K; R — газовая постоянная (1,9872 *кал/град·моль*); T_0 — температура кипения (или плавления) растворителя в °K; ΔH — скрытая теплота кипения (или плавления) раствора в *кал·моль*; N_1 — молярная доля растворенного вещества:

$$N_1 = \frac{n}{n + \frac{1000}{M_0}} , \tag{2}$$

где п — число молей растворенного вещества; M_0 — молекулярный вес растворителя.

Отсюда

$$\Delta T = \frac{RT_0^2}{\Delta H} \left(\frac{n}{n + \frac{1000}{M_0}} \right) . \tag{3}$$

Для разбавленных растворов величина n очень мала по сравнению с величиной $1000/M_0$, поэтому ею можно пренебречь. Следовательно,

$$\Delta T = \frac{RT_0^2}{\Delta H} \left(\frac{n \cdot M_0}{1000} \right) = \frac{M_0 \cdot RT_0^2 \cdot n}{1000 \cdot \Delta H} = K \cdot n , \tag{4}$$

где K — криоскопическая (или эбулиоскопическая) константа растворителя.

Если обозначить через c число граммов растворенного вещества на 1000 *г* растворителя, то

$$n = c/M_1, \tag{5}$$

где M_1 — молекулярный вес растворенного вещества

Подставляя соотношение (5) в уравнение (4), получим

$$\Delta T = \frac{K \cdot c}{M_1} \text{ или } M_1 = \frac{K \cdot c}{\Delta T}. \qquad (6)$$

Так как свойства реальных растворов отклоняются от законов для идеальных растворов, обычно измерения проводят при 5—6 различных

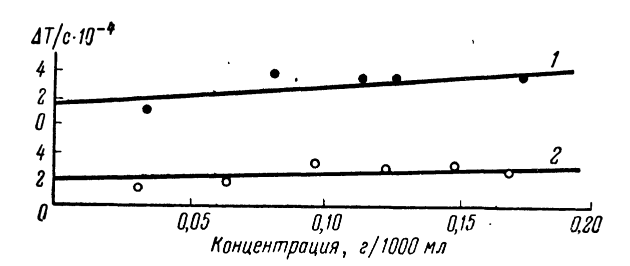


Рис. 146. Зависимость $\Delta T/c$—c для раствора полиорганотитаносилоксана в бензоле [17]

1 — 1-я фракция; *2* — 2-я фракция

концентрациях и находят значения $\frac{\Delta T}{c}$ при $c=0$ (рис. 146). Молекулярный вес полимера рассчитывают по уравнению

$$M_1 = \frac{K}{(\Delta T/c)_{c \to 0}}. \qquad (7)$$

При работе с разбавленными растворами для экстраполяции значений $\frac{\Delta T}{c}$ на бесконечное разбавление Хаггинс [2] предложил уравнение с двумя первыми членами разложения по концентрации. Чтобы сохранить при экстраполяции линейность, в некоторых случаях приходится учитывать третий член с c_1^2:

$$\frac{\Delta T}{c_1} - \frac{RT_0^2 c_1^2}{\Delta H_0} = \frac{RT_0^2}{\Delta H_0 \cdot M_1} + \frac{RT_0^2}{\Delta H_0 \cdot d_1^2}\left(\frac{1}{2} - \mu\right) \cdot c_1, \qquad (8)$$

где c_1 — концентрация раствора в *г*/1000 *мл*; T_0 — температура кипения растворителя в °К; ΔH_0 — скрытая теплота испарения растворителя в *кал·моль*; d_1 — плотность растворенного вещества в *г/см*^{3}; μ — константа, не зависящая от молекулярного веса, но зависящая от природы молекул и от характера взаимодействия молекул растворенного вещества друг с другом и с молекулой растворителя.

Величина K сильно зависит от чистоты растворителя, поэтому при расчете молекулярного веса полимера криоскопическим или эбулиоскопическим методом лучше использовать не теоретическое значение K, а экспериментальное. Для этого берут тщательно очищенное и высушенное индивидуальное вещество с известным молекулярным весом и определяют значение $\frac{\Delta T}{c}$ при нескольких концентрациях. Затем по уравнению (7) рассчитывают значения K и берут среднее из них. Значения криоскопических и эбулиоскопических констант для ряда растворителей, найденные как теоретическим, так и экспериментальным путем, приведены в табл. 30.

Таблица 30

Эбулиоскопические ($K_{эб}$) и криоскопические ($K_{кр}$) константы для ряда растворителей *

Растворитель	$K_{эб}$ эксперимент.	$K_{эб}$ рассчит.	Т. кип., °С
Анизол	4,502	—	—
Анилин	3,22	—	—
Ацетон	1,48	1,762	56,0
»	1,725	1,720	56,3
Ацетонитрил	1,30	—	—
Бензол	2,58	2,61	79,2
»	2,57	2,61	80,2
»	2,61	2,62	80,1
Бензонитрил	3,87	4,02	191
Бромбензол	6,26	—	—
2-Бутанон	2,28	—	—
Вода	0,52	0,514	—
Декалин	5,76	6,04	191,7
Диоксан	3,27	3,21	100,3
»	3,13	3,23	101,3
Дихлорметан	2,6	—	—
Дихлорэтилен	3,44	—	60
Диэтиловый эфир	2,16	2,14	35,6
Иодметан	4,19	—	—
Иодэтан	5,16	—	—
Кислота масляная	3,94	3,32	163,2
» муравьиная	2,4	—	—
» пропионовая	3,51	3,70	139,6
» уксусная	2,53	—	—
» » (ледяная)	3,07	3,14	118,5
Камфора	5,85	—	—
»	6,09	—	204
Метилацетат	2,06	2,20	56,5
Метилпропилкетон	3,14	—	102
Метилэтилкетон	2,28	—	—
Нафталин	5,8	—	218
Нитрометан	1,86	2,07	102
Нитроэтан	2,60	—	—
н.Октан	5,71	—	—
Пиридин	2,687	2,888	115,8
Пропионитрил	1,87	—	—
Спирт амиловый	2,58	2,60	131,5
» бутиловый	1,94	2,05	104,6
» метиловый	0,785	—	—
» пропиловый	1,73	1,68	97,3
» этиловый	1,2	1,19	78,4
» »	1,04	1,208	77,4
Тетралин	5,58	5,78	207,3
Тетрахлорэтилен	5,5	6,19	121,9

* При составлении таблицы использована следующая литература:

1. Landolt-Börnstein. Physikalisch chemische Tabl.: Hauptwerk, 1923, S. 1424—1435; I Erg. Band, 1927, S. 790; II Erg. Band, 1931, S. 1468—1470.
2. А. Вайсбергер. Органические растворители. М., ИЛ, 1958.
3. А. Вайсбергер. Физические методы органической химии, т. 1. М., ИЛ, 1950.
4. Н. К. Воробьев, В. А. Гольцшмидт, М. Х. Карапетьянц. Практикум по физической химии. М. — Л., Госхимиздат, 1952, стр. 38.
5. Analyt. chem., *22*, 562 (1950).

Таблица 30 (продолжение)

Растворитель	$K_{эб}$ эксперимент.	$K_{эб}$ рассчит.	Т. кип., °С
n-Толуидин	4,14	—	—
Толуол	3,29—3,84	—	—
Трихлорэтилен	4,43	4,51	87,5
Уксусный ангидрид	3,53	—	—
Фенол	3,60	—	182,1
Хлорбензол	4,15	—	—
Хлороформ	3,66	3,75	60,14
»	3,802	3,76	61,12
»	3,88	3,80	61,2
Хлорэтан	1,95	—	—
Циклогексан	2,75	2,86	81,5
Четыреххлористый углерод	5,0	5,25	—
Этилацетат	2,83	2,76	76,0
»	2,79	2,73	75,5
Эфир этиловый	1,83	2,175	34,0
» »	1,94	—	—

Растворитель	$K_{кр}$ эксперимент.	$K_{кр}$ рассчит.	Т. замерзания, °С
Анилин	5,87	6,76	—5,96
Ацетон	2,4	—	—
Ацетофенон	5,65	—	—
Бензол	5,1	5,07	5,4
»	5,075	—	5,445
»	5,065	5,069	5,449
»	5,7	5,069	5,45
»	5,12	5,07	5,5
»	5,227	5,07	5,56
»	5,139	5,130	5,85
Бромоформ	14,4	—	—
Вода	1,85—1,863	1,859	0
Дибензиловый эфир	6,27	—	36
Диоксан	4,63	4,71	11,7
»	4,7	4,71	11,67
»	4,8	4,64	12,5—13,0
Инден	7,28	7,35	—1,76
Камфора	40,0	37,7	174,4
»	49,5	48,2	178,0
Кислота уксусная	3,9	3,57	16,55
» трихлоруксусная	12,1	—	57
» муравьиная	2,77	—	—
» капроновая	4,47	—	—
» серная	4,8	5,0	8,4
» »	—	4,1	8,62
» »	6,81	6,64	10,43
о-Крезол	5,6	6,06	30
»	5,62	—	30,5
n-Крезол	7,0	7,26	37
n-Ксилол	4,3	4,2	16
Нафталин	6,899	6,98	80,1
Нитробензол	6,90	6,83	—
»	8,1	6,9	5,82

Растворитель	$K_{кр}$		Т. замерзания, °С
	эксперимент.	рассчит.	
Пиридин	4,97	—	—40
п-Толуидин	5,372	—	—
Тринитротолуол	10,0	14,6	—
Триметилкарбинол	8,37	8,15	25,1
Фенол	7,80	7,80	—
Формамид	3,85	—	0
»	3,2	—	1,56
Хлороформ	4,9	—	—63,2
п-Хлортолуол	5,6	—	7
Циклогексан	20,2	—	6,2
Циклогексанол	38,2	40,9	23,6
Четыреххлористый углерод	2,98	—	—
Эфир дифениловый	8,0	—	28

Изопиестический метод также основан на законе Рауля. Сущность изопиестического метода определения молекулярного веса, впервые предложенного Бергером [67], заключается в следующем: если взять закрытый сосуд и в него поместить растворы двух нелетучих веществ в одном и том же растворителе, отделенные друг от друга воздушным пространством, то, если первоначально давление пара растворителя над одним раствором было отлично от давления пара над другим раствором, растворитель из раствора с бо́льшим давлением пара будет переходить в раствор с меньшим давлением пара до тех пор, пока давления пара над растворами не уравняются. Тогда, согласно закону Рауля, молярные доли растворенного вещества в одном и другом растворах будут равны:

$$N_1 = \frac{P_1}{P_0} \quad \text{и} \quad N_2 = \frac{P_2}{P_0}, \tag{9}$$

где N_1 и N_2 — молярные доли растворенных веществ, соответственно в первом и втором растворах; P_0 — упругость пара растворителя над вторым раствором.

Если упругости пара обоих растворов равны $P_1 = P_2$, то равны и молярные доли растворенного вещества в этих растворах

$$N_1 = N_2, \tag{10}$$

поскольку

$$N_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_p}; \quad N_2 = \frac{n_2}{n_2 + n_p}, \tag{11}$$

где n_1 и n_2 — числа молей соответствующих растворенных веществ; n_p — число молей растворителя.

Для n_1 и n_2 имеем:

$$n_1 = \frac{c_1}{M_1} v_1; \quad n_2 = \frac{c_2}{M_2} v_2, \tag{12}$$

где c_1 и c_2 — концентрации растворенных веществ в первом и втором растворах соответственно; v_1 и v_2 — объемы растворов; M_1 и M_2 — молекулярные веса растворенных веществ.

Из уравнения (10) при использовании уравнений (11) и (12) получим

$$\frac{c_1 v_1}{M_1 (n_1 + n_p)} = \frac{c_2 v_2}{M_2 (n_2 + n_p)} . \quad (13)$$

При концентрациях $\leqslant 0{,}05\%$[1] n_1 и n_2 малы по сравнению с n_p, поэтому можно принять, что

$$\frac{v_1}{n_1 + n_p} \approx \frac{v_2}{n_2 + n_p} , \quad (14)$$

тогда

$$\frac{c_1}{M_1} = \frac{c_2}{M_2} . \quad (15)$$

Беря в качестве первого раствора раствор вещества с заранее известным молекулярным весом (эталон) и зная концентрации обоих растворов, можно вычислить молекулярный вес исследуемого вещества:

$$M_и = \frac{c_и M_э}{c_э} , \quad (16)$$

где $c_э$ и $c_и$ — соответственно, концентрации эталона и исследуемого вещества; $M_э$, $M_и$ — соответственно, молекулярный вес эталона и исследуемого вещества.

При определении среднечисловых молекулярных весов полимеров криоскопическим, эбулиоскопическим и изопиестическим методами полимеры необходимо тщательно очищать от низкомолекулярных примесей и от следов влаги и растворителя. Лучше всего работать с тщательно фракционированными образцами. Следы влаги, которые иногда бывает очень трудно удалить из полимеров обычной сушкой в вакуум-сушильном шкафу, могут значительно исказить результаты определения.

2. ЭБУЛИОСКОПИЧЕСКИЙ МЕТОД

Первые попытки применения эбулиоскопии для определения молекулярных весов полимеров были сделаны в 1900 г. А. Настюковым [4]. Им для определения молекулярных весов триацетатцеллюлозы и триацетилоксицеллюлозы (мол. веса от 3091 до 10 200) в нитробензоле был использован аппарат Бекмана.

Однако эбулиоскопический метод для определения молекулярных весов полимеров стал часто применяться только начиная с 1921 г., когда Мензисом [6, 7] впервые был описан жидкостной дифференциальный термометр, обладающий высокой чувствительностью.

Возможность использования эбулиоскопического метода для измерения молекулярных весов полимеров зависит в основном от возможности измерения с большой точностью очень небольшой разницы в температурах кипения [3, 5] и от возможности очистки исследуемого полимера от низкомолекулярных примесей, в частности от следов влаги.

Влияние воды может быть снижено применением приборов специальной конструкции. Так, например, Шен и Шульц [34] предложили оригинальную конструкцию эбулиоскопа, в котором, при применении растворителей, образующих азеотропы (бензола, четыреххлористого углерода и др.), происходит как бы самоочищение от воды. В таком приборе можно работать с полимерами, из которых трудно извлекаются следы влаги.

---

[1] При этих концентрациях растворы полимеров практически подчиняются закону Рауля.

Эбулиоскопы, применяемые для определения молекулярных весов полимеров, могут иметь самую различную конструкцию [20, 24, 42]. На рис. 147 и 148 приведены принципиальные схемы простого и дифференциального эбулиоскопов. В дифференциальном эбулиоскопе один термометр показывает температуру паров растворителя, другой — одновременно показывает температуру кипения раствора. Таким образом, можно сразу вычислить ΔT.

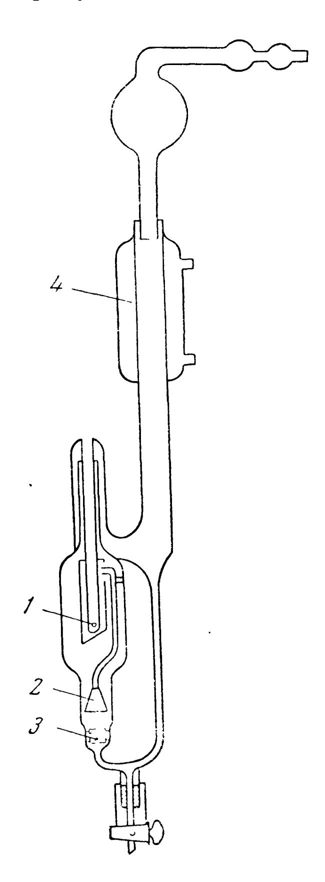


Рис. 147. Принципиальная схема простого эбулиоскопа

1 — термоизмерительный элемент; 2 — насос Коттреля; 3 — нагреватель; 4 — холодильник

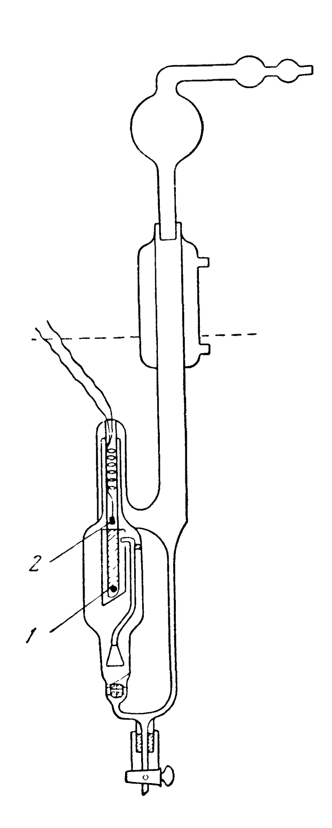


Рис. 148. Принципиальная схема дифференциального эбулиоскопа

1 — часть термоизмерительного элемента, омываемая раствором; 2 — часть термоизмерительного элемента, омываемая парами растворителя

В качестве термоизмерительного элемента в эбулиоскопах применяются термометры Бекмана, дифференциальные жидкостные термометры, термопары и термистры. Все эти измерительные элементы, кроме термометра Бекмана, должны быть прокалиброваны.

Робб и Лерле [25] приводят данные относительно использования в качестве эталонов при калибровке эбулиоскопов некоторых органических веществ. Эти вещества легко очищаются от побочных примесей и их довольно просто получать. Это — бензил, дифенил, тристеарин, трифенилметан, гексатриокантан, пентаацетилглюкоза, дилаурилкетон, азобензол, гексадекан, сахароза, октаацетилсахароза, антрацен, фенантрен.

Для устранения перегревов в жидкости, для регулирования равномерности кипения и обмывания термоизмерительной части эбулиоскопа служат насосы Коттрелля [22] различной конструкции.

а) Эбулиоскопы

Эбулиоскопы с дифференциальными жидкостными термометрами

Мензис [6, 7] впервые описал жидкостной дифференциальный термометр, который применялся им в эбулиоскопе для определения разности между температурами кипения раствора и чистого растворителя. В дальнейшем Мензисом и Райтом [7] и рядом других авторов [8—11] эти термометры были опробованы на других эбулиоскопах. В термометре, применяемом Мензисом и Райтом [7], термоизмерительной жидкостью была вода. Однако такой термометр не мог быть использован намного выше точки кипения воды. Для увеличения чувствительности термометра ряд авторов [12—15], и в частности Китсон, Олмлер и Митчелл [12], сконструировали и описали дифференциальный термометр, в котором термоизмерительной средой служили другие жидкости.

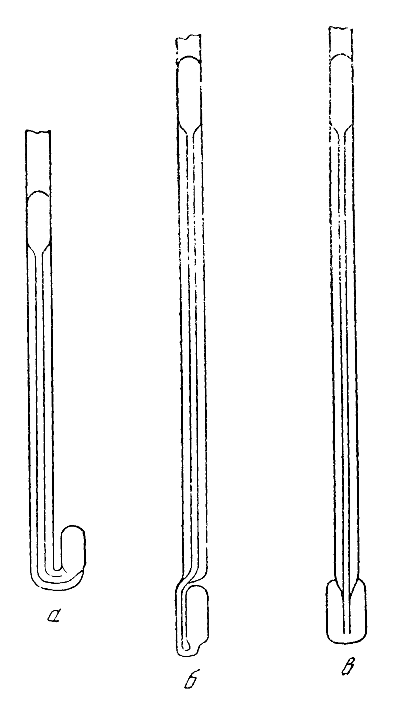


Рис. 149. Дифференциальные термометры [12]

а — термометр Мензиса; *б, в* — термометры Китсона и Митчелла

Таблица 31

Чувствительность (в °C·*мм*·10³) дифференциальных термометров [12]

Температура, °C	н. Пентан	н. Гексан	Бензол	н. Гептан	Вода	Толуол	*п*-Ксилол
30	2,07	—	—	—	—	—	—
36,1	1,72*	—	—	—	—	—	—
40	1,55	—	—	—	24,7	—	—
50	1,19	3,20	6,03	—	15,8	—	—
60	0,93	2,40	4,44	—	10,4	—	—
68,7	—	1,88*	—	—	—	—	—
70	0,72	1,82	3,34	—	7,1	—	—
80	—	1,46	2,56	3,28	5,0	—	—
80,1	—	—	2,48*	—	—	—	—
90	—	1,13	2,00	2,50	3,56	4,46	—
98,4	—	—	—	2,02*	—	—	—
100	—	—	1,59	1,95	2,60*	3,43	—
110	—	—	—	1,54	1,92	2,68	—
110,6	—	—	—	—	—	2,63*	—
120	—	—	—	1,24	1,46	2,25	4,58
130	—	—	—	—	1,13	1,71	3,60
138,4	—	—	—	—	—	—	2,95*
140	—	—	—	—	0,88	—	2,86
150	—	—	—	—	0,70	—	2,30
160	—	—	—	—	0,56	—	1,87

* Чувствительность в точке кипения жидкости, залитой в термометр.

Чувствительность дифференциального термометра определяется константой пропорциональности между температурой и давлением пара жидкости термометра при рабочей температуре [13].

На рис. 149 дан общий вид трех возможных типов дифференциальных термометров, примененных Китсоном и Митчеллом и Мензисом [12].

В табл. 31 приведены чувствительности дифференциальных термометров, определенные Китсоном и Митчеллом [12].

Устройство дифференциального термометра [6]

Существуют два типа дифференциальных термометров: один — измеряет разницу температур в одной и той же точке в различное время; второй — измеряет разницу температур, имеющую место одновременно в различных точках.

Дифференциальный термометр второго типа может быть применен в эбулиоскопии. Он состоит из двух стеклянных, содержащих воздух, запаянных резервуаров, соединенных друг с другом при помощи U-образной трубки, частично наполненной маслом. Изменение уровня этого масла соответствует изменению давления газа в резервуарах. По изменению уровня масла судят об изменении температуры.

Мензис в качестве манометрической среды выбрал не масло, а жидкость, у которой при изменении температуры заметно изменяется давление пара (в том интервале температур, в котором проводятся измерения). Изменения давлений в двух резервуарах (лимбах) термометра, которые регистрируют температуру, адекватны разнице уровней самих жидкостей.

На рис. 149, *а* показан один из простейших дифференциальных термометров, применяемых в эбулиоскопии. Термометр изготовлен из стеклянной трубки диаметром несколько десятых миллиметра и имеет отвод длиной примерно 12 *мм*. Перед запаиванием трубки из нее кипячением удаляется воздух. Для записи разницы уровней жидкостей поверхность трубки термометра градуируется от одного края лимба до другого. Если температура около верхнего лимба будет равна температуре около нижнего лимба, то разница в уровне, имеющаяся в лимбах, наполненных жидкостью, обусловлена лишь капиллярностью. Если, однако, температура нижнего лимба выше, чем температура верхнего лимба, разница в давлении пара в двух лимбах будет вызывать изменение в уровне жидкости. Зная величину этого изменения, можно, применяя предварительно составленные таблицы, вычислить разницу температур между верхним и нижним лимбами.

Было обнаружено, что скорость изменения давления пара выбранной жидкости влияет на чувствительность термометра. Можно получить в любом данном интервале температур широкие значения чувствительности термометра, в зависимости от скорости изменения давления.

Разница в температуре между верхним и нижним лимбами, которая вызывает изменение уровня жидкостей в колонке, например на 1 *мм*, может быть вычислена, если знать давление пара и плотность этой жидкости и результаты табулировать против средней температуры прибора.

Эбулиоскопы с водяными дифференциальными термометрами

Хилл и Брауэн [13] предложили эбулиоскоп, который успешно работал с водным термометром выше 170° С. На эбулиоскопе Хилла и Брауэна можно измерять (с точностью до 5%) молекулярные веса полимеров вплоть до 35 000.

Аппарат (рис. 150, *а*) состоит из внутренней *А* и внешней *Б* камер. В камеру *А* заливают растворитель (25 *мл* хлорбензола) и затем загружают навеску исследуемого вещества, а камеру *Б* заполняют растворителем. Каждая камера снабжена нагревателем и холодильником. Для равномерного кипения внутреннюю поверхность самой нижней части камеры покрывают стеклянной пудрой, которую затем подвергают прокаливанию. Термометр и насос Коттрелля на время измерения закрепляют в соответствующее положение, а во время промывки прибора они удаляются. Каждый из нагревательных «отводов» аппарата покрывают тонкой асбестовой лентой, на которую наматывают приблизительно 30 *см* проволоки из нихрома № 020. Затем спираль покрывают несколькими слоями асбестовой тесьмы. Спираль на внутреннем термостате соединяют с латром, который в свою очередь присоединяют к 20-вольтному автотрансформатору. Спираль на внешнем термостате соединяют непосредственно с латром, который включают в электрическую сеть с напряжением 110 *в*. Внутренний нагреватель работает при напряжении около 17 *в*, внешний — при напряжении около 35 *в*.

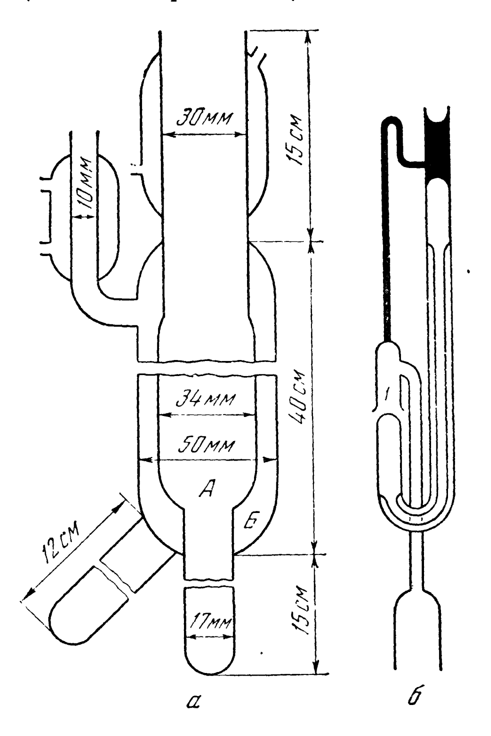


Рис. 150. Эбулиоскоп Хилла и Брауэна [13]

а — ячейка эбулиоскопа; *б* — насос Коттрелля и термоэлемент

Вода в холодильник подается прямо из магистрали, так как авторами было установлено, что при такой конструкции прибора термостатирование холодильника является необязательным. В случае применения высококипящих растворителей холодильник может быть охлажден при помощи сжатого воздуха. Между внешней и внутренней рубашками эбулиоскопа поддерживается температурная разница в 6° С, чтобы дать возможность конденсату возвратиться обратно в камеру *А*.

Верхнее отверстие *1* насоса Коттрелля (рис. 150, *б*) расположено на 1 *мм* выше шарика термометра. Отверстие имеет маленькие закругленные края, чтобы предотвратить образование пробки между отверстием насоса и шариком термометра.

Эбулиоскопы с другими типами дифференциальных термометров

Для измерения температуры кипения в эбулиоскопе можно применять дифференциальные термометры, наполненные не только водой, но и другими жидкостями. Так, Китсон и др. [12] использовали два таких дифференциальных термометра, термоизмерительной жидкостью в которых служили в первом — толуол и *п*-ксилол, а во втором — н. пентан, н. гексан и н. гептан. Применяя такие термометры в эбулиоскопе, описанном ниже, авторы определяли молекулярные веса полимеров до 3000.

Эбулиоскоп (рис. 151) состоит из кипятильника (емкость 30 *мл*), в котором подвешен электрический нагреватель, сделанный из 225 *см*

нихромовой (№ 30) проволоки *1* на стеклянной спирали. Через стенку кипятильника проходит вольфрамовая проволока *2*, соединенная с нихромовой. Вторая пара вольфрамовых проволок *3*, соединенная с подвижной никелевой проволокой *4*, является внешним контактом для нагревателя. В верхней части кипятильника находятся 4 насоса, установленных таким образом, что пары растворителя могут проходить через них. Нижняя, расширенная часть термометра, непрерывно омывается раствором. Насосы изготовлены из стеклянных трубок с внешним диаметром 5 *мм*, причем у

Рис. 151. Эбулиоскоп Китсона [12]

каждой из трубок имеется тонкий конец (длиной около 3 *мм*), входящий внутрь камеры термометра. Сконденсировавшийся растворитель возвращается обратно в кипятильник через стеклянную трубку, проходящую через нагреватель. Таким образом обеспечивается быстрая и эффективная циркуляция системы, что позволяет достаточно скоро достигать равновесия после добавления растворенного вещества.

Дифференциальный термометр подвешивают в главной камере эбулиоскопа так, что нижний шарик термометра расположен ниже уровня жидкости, выбрасываемой насосом. Термометр окружен кожухом, который защищает его от капель конденсата и от растворенного вещества, так как при загрузке в эбулиоскоп растворенное вещество может попасть на головку термометра. В холодильник из термостата при помощи насоса подается вода.

Нагреватель через амперметр соединен с автотрансформатором переменного напряжения. Используется 50-омный нагреватель с силой тока 1—2 *а*. Трансформатор и амперметр монтируются в маленький металлический ящик. Отсчеты на термометре лучше всего вести при помощи катетометра. Для упрощения отсчетов на термометре сзади эбулиоскопа монтируется маленькая лампочка.

Душковой [18] в эбулиоскопе Хилла и Брауэна [13] с использованием дифференциального термометра, наполненного метиловым спиртом, были измерены молекулярные веса ксиленол-формальдегидных резолов в пределах от 300 до 10 000. Относительная ошибка измерений была 3—6%.

Эбулиоскопы с термопарами

В 1952 г. Рей [19] предложил, а в дальнейшем ряд авторов модифицировали эбулиоскоп, в котором для измерения температуры кипения была использована чувствительная дифференциальная термопара. Разность температур между кипящим раствором и его паром при равновесии создают э. д. с. термопары, электродвижущая сила которой измеряется чувствительным гальванометром. Рей применял 20-спайную медно-константановую дифференциальную термопару.

Аппарат Рейя (рис. 152) состоит из собственно эбулиоскопа *А*, заключенного в термостатирующую рубашку *И*, и электрической части, соединенной с термопарой (на рисунке не приведена).

В рубашку эбулиоскопа и в сам эбулиоскоп заливают один и тот же растворитель. Аппарат давал хорошие результаты при определении молекулярных весов полимеров в пределах от 5000 до 15 000. Расхождения результатов в этом диапазоне молекулярных весов были ~5%, а отдельные результаты часто совпадали в пределах 2%. При работе с образцами полимеров с мол. весом порядка 35 000 расхождения достигали 10%. На рис. 153 приведены результаты опытов по определению молекулярных весов полиэтилена в толуоле.

Эбулиоскоп, спроектированный Рейем [19], был улучшен Смитом [20, 21, 45]. Смит работал в условиях регулируемой окружающей температуры, давления и влажности (в термостатированном помещении).

Гальванометр помещался в запаянную камеру, заданная влажность в которой поддерживалась при помощи $Mg(ClO_3)_2$. Тем самым стабилизировалась чувствительность гальванометра и установка на нуль. Смит [20] считает, что основной причиной невоспроизводимости результатов в предыдущих работах было изменение чувствительности гальванометра, возникающее в результате колебаний влажности около прибора.

Процесс кипения стабилизировался по отношению к быстрым местным отклонениям в атмосферном давлении путем присоединения к выходу эбулиоскопа большого резервуара с капиллярной трубкой, соединенной с атмосферой.

Побочные термо-э. д. с. цепи гальванометра были уменьшены до минимума регулированием окружающей температуры с точностью $\pm 0{,}2°$ С и помещением провода, соединяющего термопару с гальванометром, в гибкую термоизолированную металлическую трубку.

Учитывая такие предосторожности, на эбулиоскопе Смита [20] можно фиксировать разницу в температурах кипения, равную $1{,}5 \cdot 10^{-5}$ °С, что вполне достаточно для определения молекулярных весов вплоть до 30 000.

В работе [17] в схему эбулиоскопа Рейя внесены некоторые конструктивные изменения, которые обеспечивают наиболее стабильную работу эбулиоскопа.

Температуру измеряют пятиспайной дифференциальной термопарой хромель — копель (диаметр каждой проволоки 0,4 *мм*), так как эта термопара имеет наибольшую термо-э.д.с.— 6,95 *мв*. Применив пятиспайную дифференциальную термопару из хромель — копеля, авторы измерили мол. веса до 30 000. Термопару изготовляют по методике, описанной Рейем [19] (см. ниже). Внутрь эбулиоскопа монтируют платиновый нагреватель. Диаметр платиновой проволоки 0,2 *мм*. Для

контролирования и поддержания постоянной скорости кипения к нагревателю присоединяют вольтметр. Дифференциальную термопару через шунт соединяют с высокочувствительным гальванометром типа М25/3. Применение такого гальванометра позволяет избежать неточностей в измерениях, возникающих в результате колебаний влажности и изменений атмосферного давления в комнате, в которой установлен прибор.

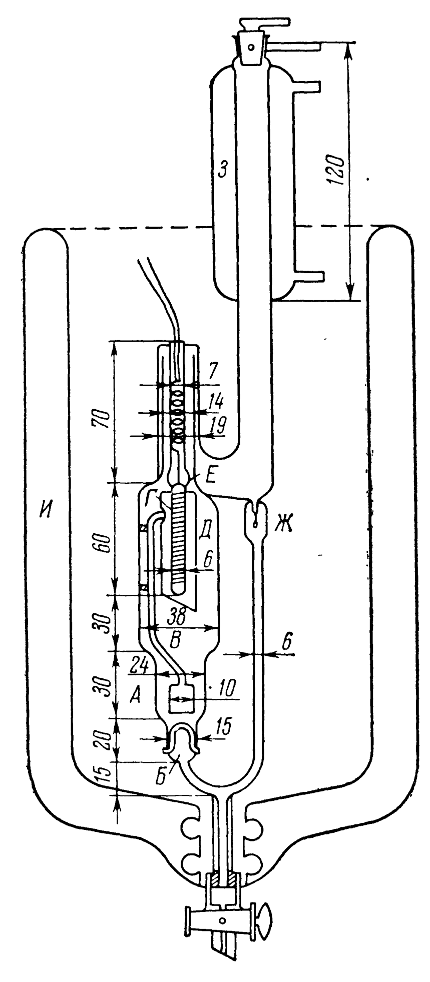


Рис. 152. Эбулиоскоп Рейя [19]

А — собственно эбулиоскоп; *Б* — нагреватель; *В* — насос Коттрелля; *Г* — карман термопары; *Д* — зонтик; *Е* — верхний спай термопары; *Ж* — каплеотсчетчик; *З* — холодильник; *И* — сосуд Дьюара
(Все размеры даны в миллиметрах)

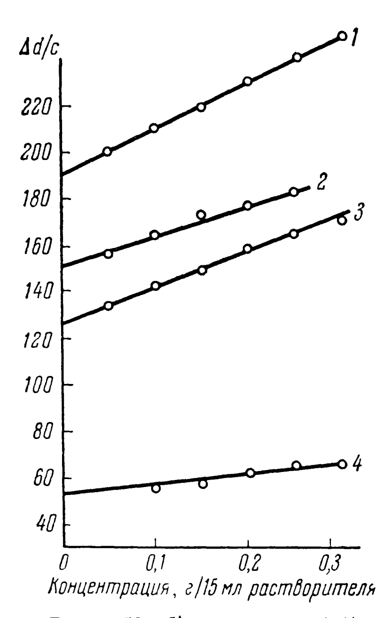


Рис. 153. Зависимость $\Delta d/c$—c для образцов полиэтилена в толуоле [19]

1 — M_n = 9500; *2* — M_n = 12 000; *3* — M_n = 14 300; *4* — M_n = 34 000
(Δd — отклонение на шкале гальванометра в миллиметрах)

Для предотвращения потери тепла эбулиоскоп вставляют в стеклянную водяную рубашку, соединенную с ультратермостатом. Рабочий объем эбулиоскопа 30 *мл*. Навески исследуемого вещества загружают через холодильник. Для поддержания постоянной температуры конденсата холодильник соединяют с 20-литровой бутылью, наполненной дистиллированной водой. Для предотвращения выброса растворителя в момент закипания к холодильнику через шлиф присоединяют переходную шарообразную склянку (d=60 *мм*), которая заканчивается хлор-кальциевой трубкой.

С изменением напряжения, подаваемого на нагреватель, изменяется скорость кипения и, тем самым, изменяется величина отклонения «зайчика» гальванометра, что связано с перегревами. Поэтому необходимо работать с постоянным, заранее выбранным напряжением. Для выбора напряжения в эбулиоскоп заливают 30 *мл* растворителя. Через каждые

20 мин. напряжение, подаваемое на нагреватель, увеличивают на 5 *в* и производят замер. За рабочее напряжение принимается то напряжение, при котором наблюдается равномерное кипение. Так, для бензола в качестве рабочего напряжения было выбрано 5,5 *в* (рис. 154).

Для каждого применяемого растворителя проводят калибровку шкалы гальванометра. Было найдено, что для бензола цена 1 *мм* шкалы равна $3 \cdot 10^{-4}$ °С.

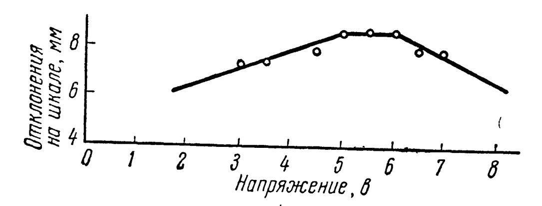


Рис. 154. График зависимости отклонения «зайчика» гальванометра на шкале от напряжения, подаваемого на нагреватель [17]

При работе с некоторыми растворителями, например, с бензолом и особенно с изопропанолом, метанолом и водой, возникают неравномерности в кипении из-за больших поверхностных натяжений в растворителе. Это искажает показания гальванометра, что особенно резко выражено в случае воды. При кипении воды в эбулиоскопе из-за боль-

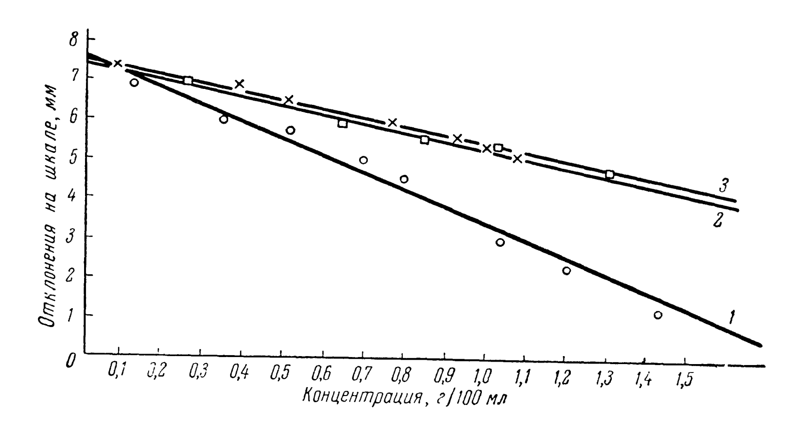


Рис. 155. Нахождение величины отклонения «зайчика» гальванометра для растворителя [17]

1 — нефракционированный образец полиалюмоорганосилоксана; *2*, *3* — фракции 1 и 3

ших поверхностных натяжений в воде она не подается по насосу Коттрелля. Только после того, как в воду добавляют 1—2 навески исследуемого вещества, которое разрушает поверхностную пленку, раствор начинает подаваться по насосу Коттрелля.

Поэтому за величину отклонения «зайчика» гальванометра для растворителя обычно принимают точку пересечения оси ординат с прямой, проведенной через точки, соответствующие отклонению «зайчика» гальванометра при различных концентрациях раствора (рис. 155).

Разницу в температуре кипения раствора и растворителя можно фиксировать не «зайчиками» гальванометра, а самописцем. Это очень облегчает работу экспериментатора [16].

Приготовление термопар для эбулиоскопов

Методика Рейя [19]

Константановую и медную проволоки (длина проволок определяется размером прибора) диаметром 0,1—0,2 *мм*, дважды обматывают шелковой нитью, покрывают тонким раствором шеллака и высушивают в распрямленном состоянии. Затем отрезают 20 кусочков (каждый длиной 10 *см*), которые укладывают попеременно (медную — константановую проволоки, медную — константановую и т. д.) в ряд на куске картона размером 20×7 *см* и скрепляют клейкой тесьмой. Концы проволок, которые выходят за пределы картона, скручивают и сваривают попарно. К каждому крайнему концу скрученных проволок припаивают по одной медной проволочке — всего две. Они служат выходными концами термопары, которые и соединяют в дальнейшем с гальванометром.

Подготовленную таким образом термопару удаляют с картона, проволоки на концах связывают шелком. Наконец, термопару тщательно покрывают бакелитовым лаком и высушивают при 110° С в течение нескольких часов.

Методика Кирнана [52]

Для приготовления медно-константановой термопары берут медную и константановую проволоки (длина проволок 50 *мм*, диаметр 0,25 *мм*). Проволоки тщательно очищают от окислов и изоляции (если они были заизолированы).

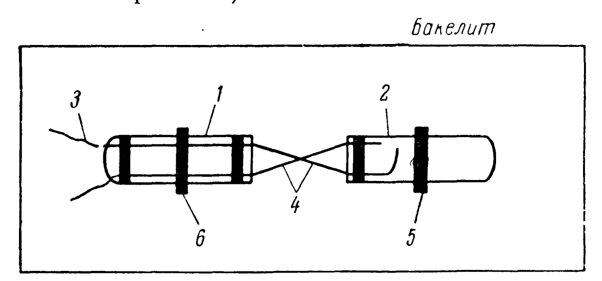


Рис. 156. Схема приготовления термопары по методу Кирнана [52]

Чтобы соединить проволоки (до их сваривания), используют следующее устройство (рис. 156). К плоской поверхности бакелита (30,5×6,3 *см*) прикрепляют лист бумаги при помощи узкой тесьмы, расположенной по диагонали через углы. Близко к центру бумаги при помощи тесьмы прикрепляют две бронзовые пластинки (*1* и *2*) (25,4×76,2×0,4 *мм*) с гладкими краями и закругленными углами, на расстоянии 31,8 *мм* друг от друга. К пластинке *1* прикрепляют медный проводник *3*, другой конец пластинки полируют на 14 *мм*. На пластинки *1* и *2* при помощи тесьмы прикрепляют медные и константановые проволоки *4*.

Затем пластинку *2* открепляют от бумажного листа удалением тесьмы *5*, осторожно подцепляя пальцами, повертывают ее 11—12 раз вокруг своей оси и помещают в первоначальное положение на листе бумаги. Скрученные проволоки отрезают острым ножом от пластинки *2*, близко к концу скрученного куска, а пластинку *1* отделяют от бумажного листа, отрезая тесьму *6* с каждой стороны пластинки.

Бронзовая пластинка *1* служит в качестве рукоятки, чтобы было удобнее манипулировать скрученной проволокой во время ее сварива-

ния. Для сваривания проволок используют мощные батареи напряжением в 22,5 *в*, 50-омный реостат и металлическую чашечку со ртутью. Ко дну чашечки припаивают кусочек бронзы. Перед свариванием чашечку наполовину наполняют ртутью и закрепляют в маленькие тиски. Ртуть покрывают слоем светлого масла для того, чтобы удалять воздух из сваривающей дуги.

Бронзовую пластинку со скрученными проволоками соединяют с полюсовым зажимом. К тискам, где зажата чашечка со ртутью, через клемму присоединяют проводник. Этот проводник соединяют с другой клеммой. Затем бронзовую пластинку *1* берут в руку и медленно опускают, пока конец скрученной пары не приходит в контакт со ртутью. Появляется яркая дуга и шипящий звук.

Для проверки спаев их помещают под микроскоп. Если спай хороший, скручивания могут быть удалены вплоть до спая. Перегибы, оставшиеся в проволоке, необходимо разгладить острием долота. При этом спай прижимают к стеклу другим концом долота.

Подробное описание термопар и их характеристики даны также Бергом и др. [93]. В табл. 32 даны характеристики наиболее распространенных термопар, приведенные Вайсбергером [48].

Таблица 32

Сравнительная характеристика наиболее распространенных термопар

Термопара	Предельная рабочая температура, °С	Электродвижущая сила, *мв* (при температуре холодного спая 0°С) Температура горячего спая, °С	
		100	300
Платина — платинородий	1450	0,643	2,315
Хромель — алюмель	1200	4,10	12,21
Железо — константан	750	5,40	16,56
Медь — константан *	350	4,28	14,86

* Применяется обычно для температур ниже 300°С.

Эбулиоскопы с термистрами

Ряд авторов [23, 24, 51, 53] при измерении разницы в температурах кипения раствора и растворителя в качестве термочувствительного элемента используют термистры (полупроводники), так как при работе они не дают побочных электрических эффектов, имеющих место, когда применяются термопары. Кроме того, при незначительном изменении температуры очень резко изменяется сопротивление полупроводников. Чувствительность приборов, в которых в качестве термоизмерительного устройства служат термистры, также высока. Так, чувствительность прибора, применяемого Лерне и Майори [24, 53], $2 \cdot 10^{-5}$ °С. Чувствительность прибора Димбата и Стросса [23] $6 \cdot 10^{-5}$ °С, что практически равно чувствительности при термопарном методе.

В отличие от термопар термистры нестабильны и во времени могут менять свое сопротивление. Нестабильность термистров, в принципе, можно устранить, если перед тем, как пустить термистр в работу, обработать его следующим образом: термистр поместить в камеру с высокой температурой. Затем сразу же перенести в камеру с низкой температурой, затем опять в камеру с высокой температурой и т. д. Так несколько десятков раз. Такие «состаренные термистры» [53] хорошо работают без изменения сопротивления во времени.

На рис. 157 приведена схема эбулиоскопа Димбата и Стросса [23]. Для равномерного кипения раствора эбулиоскоп Димбата и Стросса снабжен насосом типа Коттреля. Трубка, которая соединяет холодильник с прибором, расположена так, что эбулиоскоп может быть наполнен раствором, из него может быть вылит раствор и эбулиоскоп может быть прочищен через обратный холодильник при помощи маленькой трубки (из нержавеющей стали) и вакуума. Таким образом, здесь нет стыков и кранов в контакте с кипящей жидкостью. Кипятильником в эбулиоскопе служит наружный медный нагреватель (рис. 157, *3*).

Нагреватель *3* сделан из медного стержня. Верхний конец нагревателя обработан таким образом, чтобы он плотно прилегал к стенкам отверстия для нагревателя в эбулиоскопе. Чтобы создать равномерное кипение, отверстие для нагревателя изнутри покрыто стеклянной острой пудрой.

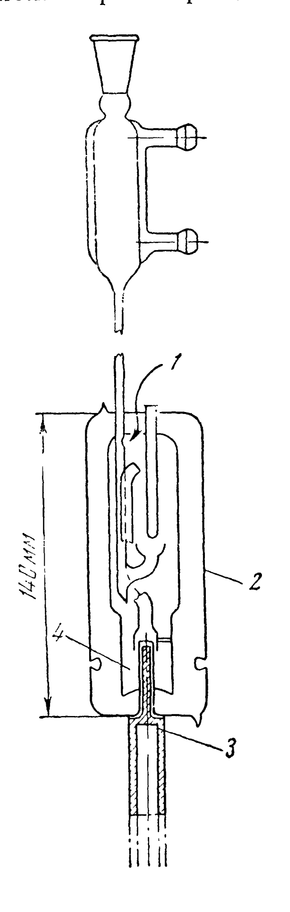


Рис. 157. Эбулиоскоп Димбата и Стросса [23]

1 — отверстие (4 *мм*); *2* — сосуд Дьюара; *3* — медный нагреватель; *4* — стеклянная острая пудра

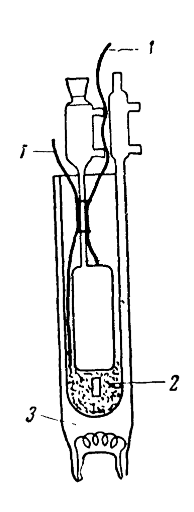


Рис. 158. Ячейка с паровой рубашкой эбулиоскопа Димбата и Стросса [23]

1 — отвод от термистра; *2* — стеклянная вата; *3* — паровая рубашка

Такая система обеспечивает равномерное кипение, которое легко регулировать и контролировать.

Эбулиоскоп помещают в паровую рубашку (рис. 158, *3*), в которую заливают тот же растворитель, что и в эбулиоскопе. Затем эбулиоскоп вместе с паровой рубашкой ставят в сосуд типа Дьюара (частично посеребренный), что уменьшает влияние света и произвольных колебаний температур на сопротивление полупроводника. Разницу между температурами кипения раствора и растворителя измеряют термистрами с сопротивлением ~10 000 *ом* при 80° С и с отрицательным температурным коэффициентом 4% на 1° С.

На рис. 159 приведена электрическая схема моста Уитстона, при помощи которого измеряют разницу температур. В цепь включают ротационный селективный переключатель для того, чтобы, используя один эбулиоскоп, заполненный растворителем, в качестве эталона, можно было бы измерить температуру кипения раствора сразу в 10 различных эбулиоскопах. Для этого эбулиоскопы монтируют следующим образом: три эбулиоскопа, один эталонный и два (или больше,

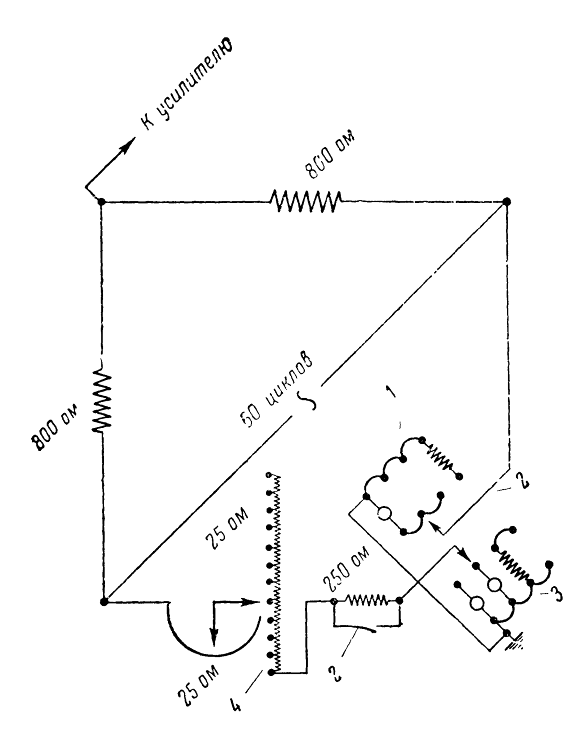


Рис. 159. Схема моста Уитстона к эбулиоскопу Димбата и Стросса [23]

1 — термистр; *2* — переключатели; *3* — термистр сравнения; *4* — подвижной контакт

в зависимости от необходимости) для растворов, помещают в металлический ящик, который имеет систему подачи воды для холодильника и электрического снабжения для нагревателей рубашки эбулиоскопа и кипятильников. Каждый эбулиоскоп снабжают потенциометром, чтобы на нагреватели подавался ток той же силы, что и при калибровке. Ящик содержит нулевой регулятор давления Моора и газопровод для поддержания постоянного давления в эбулиоскопах. Мостик, усилитель и нулевой показатель включают в отдельный ящик, который помещают на верху ящика эбулиоскопа.

Микроэбулиоскопы

Очень часто исследователи сталкиваются с необходимостью определения молекулярных весов полимеров, количество которых мало. В таких случаях используют микроэбулиоскопы. Опыты показали, что в микроэбулиоскопах точность измерений достаточно высока [25].

Различные авторы [23, 26—30, 54, 55] предлагают различные конструкции микроэбулиоскопов для определения молекулярных весов. Ниже приведено описание трех эбулиоскопов, наиболее удобных в работе.

Все три эбулиоскопа применялись для определения молекулярного веса низкомолекулярных веществ. Однако они с успехом могут быть использованы для определения молекулярных весов полимеров. Для этого необходимо применять высокочувствительные термоизмерительные элементы (см. стр. 218).

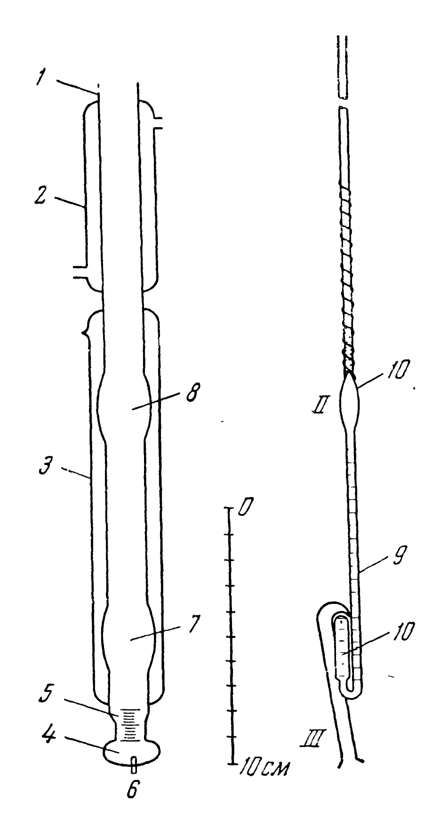


Рис. 160. Микроэбулиоскоп Смита и Милнера [10]

Микроэбулиоскоп Смита и Милнера [10]

Микроэбулиоскоп Смита и Милнера состоит из трех частей (рис. 160): рабочая трубка *I*, изготовленная из стекла пирекс, дифференциальный термометр *II* (любого типа) и насос Коттрелля *III*.

В состав рабочей трубки *I* входит собственно трубка *1*, в которую при помощи пипетки заливают растворитель; холодильник *2*, эвакуированная рубашка *3*. Кипение происходит в сосуде *4* емкостью 3 *мл*. На сосуде нанесена градуировка *5*, с ценой деления 0,1 *см*³. Нагревателем служит вольфрамовая проволока *6*.

Дифференциальный термометр *II*, вставленный в расширения *7* и *8*, имеет градуированную шкалу *9* (цена одного деления 1 *мм*) и утолщения *10*. Показания термометра снимают катетометром.

Величина измеренных молекулярных весов отличалась от теоретических значений меньше чем на 3%.

Микроэбулиоскоп Хувера [30]

На рис. 161 приведен микроэбулиоскоп Хувера.

Сосуд для кипения и колонка представляют собой 15-миллиметровые боросиликатные трубки. Сосуд для кипения имеет вид колокольчика с диаметром 35 *мм*, колонка — диаметром 4 *мм*. Боковой отвод диаметром 10 *мм* слегка наклонен (на расстоянии 25 *мм*), затем поднимается вверх (50 *мм*) и имеет 25-миллиметровую горизонтальную часть, переходящую в конус (на рисунке не изображена).

В прибор вставляют термометр *1* (длиной 125 *мм*), имеющий шлиф из боросиликатного стекла конической формы. Шарик термометра помещают ниже нижнего края сосуда *2*. В качестве нагревателя служит 0,5-миллиметровая вольфрамовая проволока (длиной 10—15 *мм*), которая проходит через дно сосуда.

Собранный аппарат должен быть хорошо закален. Боковой отвод служит одновременно ресивером и холодильником. Отвод окружен рубашкой, через которую проходит вода. При температурах порядка 200° С вокруг аппарата ставят асбестовый щит, особенно если комната, в которой производят измерение, не термостатирована.

Раствор заливают в аппарат на высоту примерно 10 *мм*, причем он не должен касаться шарика термометра даже при энер-

гичном нагревании. Система эвакуируется при помощи вакуум-насоса. Для установления давления и записи температуры достаточно, чтобы пары жидкости в течение 10—15 мин. находились на середине между боковым отводом и колоколообразным сосудом. Измерения вели с малыми количествами вещества (меньше 2 *мл*), при температурах от 75 до 250° С.

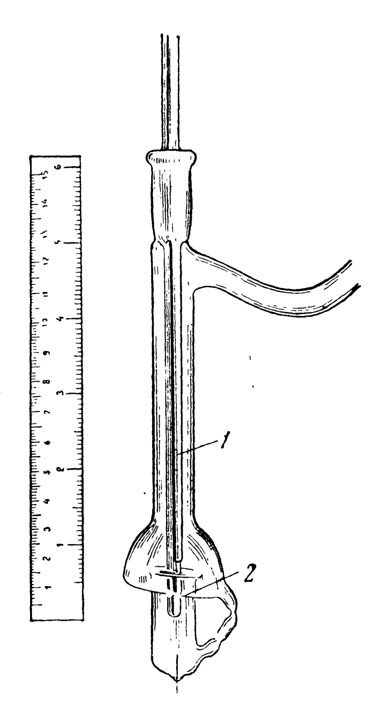


Рис. 161. Микроэбулиоскоп Хувера [30]

Микроэбулиоскоп Колсона [55]

На рис. 162, *а* показан микроэбулиоскоп в собранном виде, а на рис. 162, *б*—*д* — детали этого прибора.

Эбулиоскоп укрепляют в коробке на тяжелой твердой подставке, которую ставят непосредственно на рабочий стол. В эбулиоскоп вставляют дифференциальный термометр (рис. 162, *г*) и насос Коттрелля (рис. 162, *в*). Для того чтобы раствор лучше омывал термометр, на шарик термометра наносят стеклянную спираль (рис. 162, *д*). Так как в микроэбулиоскоп можно загрузить только 3 *мл* растворителя и от 3 до 15 *мг* исследуемого вещества (в зависимости от молекулярного веса исследуемого вещества), не требуется применять специальной термостатирующей рубашки к эбулиоскопу. Нагревание раствора и растворителя можно производить при помощи микрогорелки. Однако при необходимости внутрь эбулиоскопа (или снаружи) можно вмонтировать металлический нагреватель, соединенный с источником электрического питания.

б) Детали к эбулиоскопам

Нагреватели

В эбулиоскопах применяют обычно платиновые, вольфрамовые или другие металлические нагреватели, вмонтированные в стеклянную часть эбулиоскопа. Иногда при работе с активными веществами нельзя использовать открытую спираль. В этих случаях спираль помещают вне ячейки эбулиоскопа. Однако в качестве нагревателя лучше использовать полупроводниковые пленки, например пленки из полупроводниковой двуокиси олова, приготовление которых описано Кузнецовым, Кругловой и Крыжановским [56, 57]. Такие пленки наносятся на наружные стенки эбулиоскопа.

Пленки из полупроводниковой двуокиси олова могут быть получены обработкой нагретого изделия спиртовым раствором хлорного олова или парами хлористого олова. В результате гидролиза хлоридов на поверхности изделия образуется монолитная пленка, состоящая в основном из двуокиси олова. В структуре такой пленки присутствуют небольшие количества проводящих примесей — моноокиси и металлического олова. Пленки хорошо закрепляются на поверхности стекла, фарфора и характеризуются высокой механической прочностью и химической устойчивостью. Для удаления их с поверхности изделия требуется длительная шлифовка или обработка плавиковой кислотой.

Рис. 162. Микроэбулиоскоп Колсона [55]

а — эбулиоскоп в собранном виде; *1* — дифференциальный термометр; *2* — микрогорелка; *б* — детали эбулиоскопа: *1* — ячейка эбулиоскопа; *2* — вольфрамовая проволока (длина 10 *мм*); *в* — насос Коттрелля; *г* — дифференциальный термометр; *д* — детали дифференциального термометра: *1* — стеклянная спираль диаметром 0,3 *мм*; *2* — стеклянные шарики диаметром 0,5 *мм*

(Все размеры даны в миллиметрах)

Наличие на поверхности стекла пленки толщиной до 2 μ снижает светопроводимость его только на 5—10%. В стеклянном стакане емкостью 2 *л* (напряжение 220 *в*, сила тока 12 *а*) через 4 мин. вода закипает. Пленку наносят на наружную поверхность кипятильника эбулиоскопа и к пленке прикрепляют электроды в виде узких полос. Электроды наносят методом вжигания или шоопирования на боковые стороны или дно кипятильника эбулиоскопа. Электроды обжимают ободками из жести, которые присоединяют к электросети.

Насосы Коттрелля

Насос Коттрелля устраняет перегревы в жидкости, создает регулярность кипения, равномерное обмывание термоизмерительной части эбулиоскопа.

В литературе указаний о размерах коттреллевского насоса мало. Коттрелль [22, 32] предположил, что внутренний диаметр трубки насоса должен быть от 2 *мм* для растворителей с небольшим поверхностным натяжением до 4 *мм* — с большим поверхностным натяжением.

Робб и Лерле [25] описали насосы Коттрелля самой различной формы (рис. 163, *а*), но детального изучения поведения ряда растворителей в насосе Коттрелля и данных о выборе формы и размерах насоса для различных растворителей авторами не приведено. Имеется

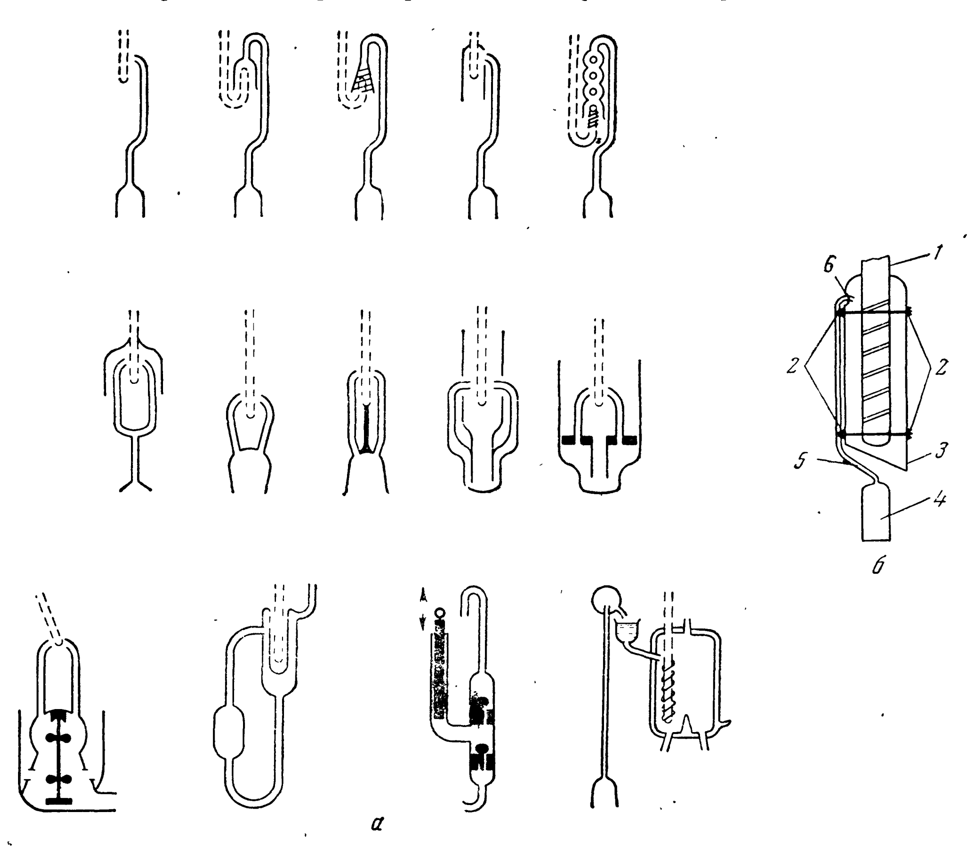


Рис. 163. Насосы Коттрелля

а — разновидности насосов Коттрелля [25]; *б* — насос Коттрелля с креплением, позволяющим его смену [32]: *1* — карман для термопары; *2* — U-образные блоки; *3* — зонтик; *4* — колокольчик; *5* — трубка; *6* — отверстие

указание Эвелина и др. [32] о поведении в эбулиоскопе хлороформа, ацетона и бензола и о выборе для них оптимального насоса.

Наблюдения за работой насоса и величины перегрева показали, что важно соблюдать соотношение между размерами шарика насоса и размером трубки в насосе Коттрелля. Так, при использовании трубки насоса маленького диаметра (2 *мм*), шарика насоса большого диаметра (18 *мм*) и хлороформа в качестве растворителя насос работал хорошо, но растворитель подавался по насосу отдельными порциями, а не непрерывно. Уменьшение диаметра шарика до 12 *мм* и увеличение диаметра трубки до 2,5 *мм* улучшает работу насоса и понижает степень перегрева (перегрев равен отклонению в 2—3 *мм* на шкале гальванометра).

Эвелин и др. [32] пришли к заключению, что при работе с различными растворителями очень важно предварительно подбирать насос Коттрелля для каждого данного растворителя. В эбулиоскопе обычной конструкции это трудно осуществить, так как насос закреплен в эбулиоскопе стационарно.

Эвелин и др. [32], используя конструкцию эбулиоскопа, предложенную Рейем, описали такое крепление насоса Коттрелля, которое позволяет производить смену насоса, не ломая эбулиоскоп. Как видно из рис. 163, *б*, на зонтике эбулиоскопа имеются два U-образных стеклянных блока. Один блок укреплен на верху зонтика, немного ниже отверстия насоса Коттрелля, другой — в нижней части зонтика. В этих блоках при помощи платиновой проволоки крепится трубка насоса Коттрелля. Маленькие U-образные блоки с другой стороны зонтика предотвращают передвижение платиновой проволоки. После того как эбулиоскоп собран, трубка насоса Коттрелля укрепляется в этом эбулиоскопе в отверстии *6* при помощи платиновых проволок. Если необходимо удалить насос Коттрелля из эбулиоскопа, то, не ломая последнего, открепляют платиновые проволоки и отсоединяют насос *6*. Аналогично может быть произведена промывка насоса.

в) Ошибки в эбулиоскопии

Основными источниками ошибок в эбулиоскопии являются недостаточная очистка полимера и растворителя, в частности от следов влаги, образование пены при кипении раствора, перегревы и т. д. Все эти недостатки могут быть при желании устранены.

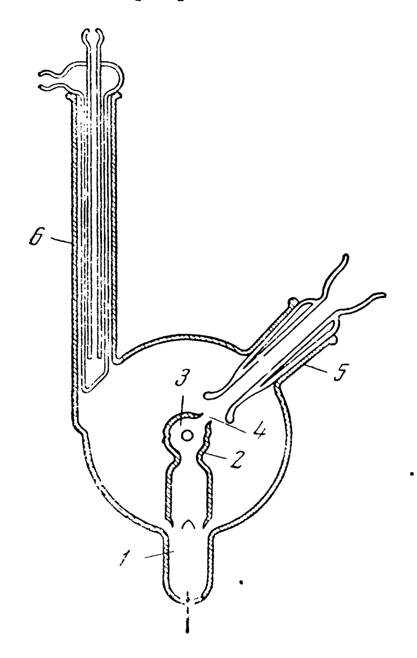
Так, например, для получения воспроизводимых результатов необходимо работать с переосажденными и тщательно высушенными образцами. При работе с пенящимися растворами полимеров желательно применять концентрации от 0,2 до 1 *г*/100 *мл*, не выше. Возможные перегревы в эбулиоскопе могут быть устранены в основном тщательным подбором насоса Коттрелля и режима нагревания.

Термоизмерительная часть эбулиоскопа, в частности гальванометр, обычно чувствительна к изменению влажности, температуры и давления окружающей среды. Поэтому необходимо или тщательно изолировать гальванометр от окружающей среды, например, как это делал Смит [20], или применять такой тип гальванометра, конструкция которого обеспечивает постоянную и точную работу при любом давлении, температуре и влажности [17].

Обычно точность измерения молекулярных весов эбулиоскопическим методом составляет 3—10%. Реальный предел применимости этого метода может быть доведен до среднечисловой величины мол. веса 30 000.

Эбулиоскоп, в котором исключены перегревы жидкости

Хейтлер [51] предлагает такую конструкцию эбулиоскопа, в котором в результате изменения конструкции насоса Коттрелля и кипятильника перегревы жидкости сведены к минимуму. Большое внимание автор обращает на подбор насоса Коттрелля. Чтобы кипение было эффективным и без существенных перегревов, необходимо тщательно выбирать размер насоса Коттрелля.



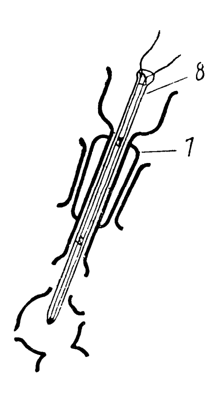


Рис. 164. Эбулиоскоп Хейтлера [51]

а — схема эбулиоскопа; *б* — схема, показывающая положение термистра

Так, насос Коттрелля, имеющий форму, показанную на рис. 164, был хорош при работе с ацетоном, но давал плохие результаты при работе с водой и этанолом.

Эбулиоскоп состоит из колбы диаметром приблизительно 5 *см*. Камера *1* для кипения имеет форму трубки, которая помещена в середине колбы. В трубке имеется четыре отверстия, через которые жидкость, находящаяся в колбе, переходит в трубку. Внешний диаметр трубки около 12 *мм*. В точке *2* трубка имеет диаметр 4 *мм*. Трубка переходит в шарик *3* с диаметром 12 *мм*. В верхней своей части шарик имеет отверстие *4*. В это отверстие под углом 60° вставляется карман *5* для термистра. Трубка *6* представляет собой холодильник с внешним диаметром около 10 *мм*. Карман для термистра (в карман помещается термистр *8*) фиксируется в своем положении при помощи стеклянной пробки *7*.

Эбулиоскоп, в котором происходит самоочищение от воды

Эбулиоскоп Шёна и Шульца [34] прост по конструкции. Принцип работы эбулиоскопа состоит в следующем: колба-ячейка эбулиоскопа, снабженная длинной узкой трубкой и содержащая раствор или растворитель, сильно встряхивается при температуре немного выше температуры кипения раствора. В результате этого раствор быстро закипает. Кипение в колбе поддерживают при помощи термоэлементов, прикрепленных к колбе. Встряхивание колбы обеспечивает большую,

периодически обновляющуюся поверхность для паров растворителя. Установление равновесия между давлением паров растворителя и атмосферным давлением может происходить без видимого внешнего кипения.

Такая конструкция ячейки эбулиоскопа и работа в атмосфере воздуха обусловливают самоочищение системы от воды. С целью проверки эффективности самоочищения, после установления равновесия, в одну из колб добавляют 0,5% воды. Сначала фиксируется сильное отклонение гальванометра. Однако через 35—40 мин. на шкале гальванометра устанавливается прежнее показание. Вода в виде капелек

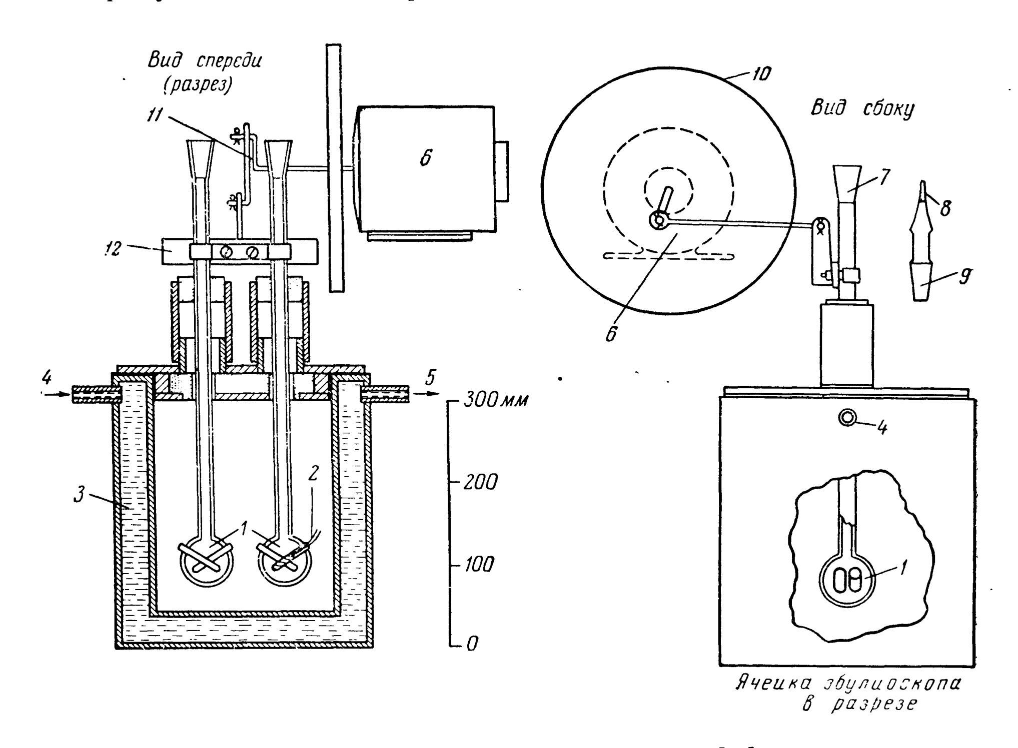


Рис. 165. Эбулиоскоп Шёна и Шульца [34]

1 — ячейки эбулиоскопа; *2* — термоэлемент; *3* — термостат; *4* и *5* — ввод и вывод масла; *6* — мотор; *7* — шлиф; *8* — капилляр; *9* — пробка со шлифом; *10* — шкив-маховик; *11* — шатун; *12* — мостик

оседает в верхней части трубки и там остается. Этот эффект наблюдается у гидрофобных растворителей, как бензол, циклогексан и четыреххлористый углерод, и не наблюдается у ацетона.

Схема эбулиоскопа приведена на рис. 165. Две длинные (50 *см*) стеклянные трубки с внутренним диаметром 7 *мм* заканчиваются на одном конце шариком диаметра 4 *см*. В другой конец трубки вставляют шлиф с капилляром. В шарики вставляют по две тонкостенных (5 *мм*) трубочки. В эти трубочки в свою очередь вставляют термоизмерительные элементы. Обе ячейки *1* эбулиоскопа при помощи короткого каучука подвижно соединены с крышкой так, как показано на рисунке. Корпусом эбулиоскопа служит термоизоляционный двухстенный сосуд. Между стенками этого сосуда наливают термостатирующее масло. Встряхивание производят при помощи кривошипного механизма от небольшого электромотора *6*. Шкив-маховик *10* обеспечивает необходимую скорость встряхивания. Шатун *11*, который входит в середину мостика *12*, фиксирует оба эбулиоскопа в необходимом положении друг против друга.

Пример определения молекулярного веса полиэфира в бензоле на дифференциальном эбулиоскопе типа Рейя

Изменения температуры кипения в эбулиоскопе фиксируются дифференциальной термопарой и через гальванометр подаются на шкалу. Шкалу предварительно калибруют. Цена деления 1 *см* шкалы для бензола равна $3{,}0 \cdot 10^{-4}$; концентрация раствора полимера в *г*/100 *мл*. Результаты опыта сведены в табл. 33 и рис. 166 и 167.

Таблица 33

Пример расчета молекулярного веса полиэфира в бензоле

Время, мин.	Отклонение на шкале, *см*		Концентрация раствора, *г*/100 *мл*	$\Delta T/c$
	+2,4 +2,3 +2,3 +2,4	+2,35	Бензол (30 *мл*)	Нуль по графику* +2,4
30	+2 6 +2,7 +2,7 +2,6 +2,7 +2,7	+2,66	0,1616	2,66—2,4=0,22 $\frac{0{,}22 \cdot 0{,}0003}{0{,}1616}=0{,}000404$
30	+2,7 +2,7 +2,7 +2,8 +2,7 +2,8	+2,74	0,3796	2,74—2,4=0,34 $\frac{0{,}34 \cdot 0{,}0003}{0{,}3796}=0{,}000269$
30	+3,0 +3,1 +2,9 +3,0	+3,0	0,6546	3,0—2,4=0,6 $\frac{0{,}6 \cdot 0{,}0003}{0{,}6546}=0{,}000275$
30	+3,3 +3,2 +3,3 +3,2 +3,3 +3,3 +3,3 +3,3 +3,3	+3,29	0,9513	3,29—2,4=0,89 $\frac{0{,}89 \cdot 0{,}0003}{0{,}9513}=0{,}000281$
30	+3,5 +3,4 +3,6 +3,5 +3,6 +3,6 +3,7	+3,5	1,23	3,56—2,4=1,16 $\frac{1{,}16 \cdot 0{,}0003}{1{,}23}=0{,}000283$

* Отклонения на шкале для растворителя находят, как показано на рис. 167.

Как видно из рис. 166, $\Delta T/c$ при $c = 0$ равно 0,000255, отсюда:

$$M = \frac{2,6}{0,000255} \approx 10\,200.$$

$K_{эб}$ для бензола равно 2,6 и найдена теоретически по уравнению (4).

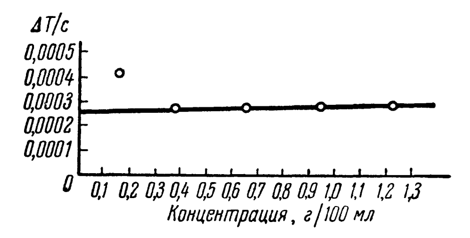


Рис. 166. Зависимость $\Delta T/c$—c

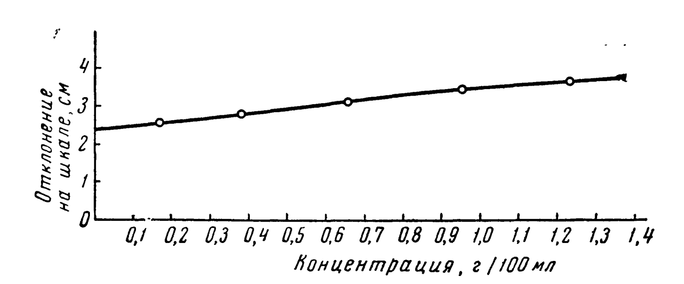


Рис. 167. Нахождение отклонения на шкале гальванометра для растворителя

3. КРИОСКОПИЧЕСКИЙ МЕТОД

Криоскопический метод, как и эбулиоскопический, имеет свои достоинства и недостатки. Так, при измерении молекулярных весов криоскопическим методом большая вероятность ошибок опыта за счет переохлаждения раствора и за счет ассоциации молекул, ибо измерения проводят при низких температурах. Но при сравнении обоих методов оказывается, что криоскопический метод имеет и преимущества перед эбулиоскопическим. Вследствие более легкого и более точного установления равновесия между твердой и жидкой фазами [34] и относительно высоких числовых значений криоскопических постоянных, можно достичь бóльшей точности определения, даже при применении менее чувствительных термоизмерительных устройств. Имеются работы, в которых авторы указывают на возможность определения молекулярного веса полимеров до 40 000—50 000 [35, 36]. Измерения же молекулярных весов полимеров порядка 1000—20 000 с точностью 2—5% были проведены рядом авторов [43—45, 47, 50].

Так же как и в эбулиоскопии, при использовании криоскопического метода для измерения молекулярных весов полимеров точность метода зависит от возможности измерения малых изменений в температурах замерзания (плавления) растворов и растворителя. В качестве термоизмерительных устройств могут быть применены термистры, термопары и термометры Бекмана, хотя последние могут быть использованы только в том случае, если молекулярный вес полимера не превышает 1000.

Ниже приводятся конструкции криоскопов, в которых в качестве термоизмерительных устройств применяют термистры и термопары.

а) Криоскопы

Криоскопы с термистрами

За последние годы большое распространение в криоскопии в качестве термоизмерительных устройств получили термистры [37, 38, 40, 41].

Пригодность термистров для измерения температуры при криоскопических измерениях определяется относительно большим отрицательным температурным коэффициентом сопротивления термистров. Изменения сопротивлений термистров равны: 1% на 1° С при 300° С; 4% при 25° С; 6—8% при —50° С. Для платины — 0,35% при всех температурах [37—42].

Зависимость сопротивления от температуры для индивидуального элемента можно получить калиброванием по бекмановскому термометру при условиях, близких к условиям измерения [40]. На рис. 168 приведена калибровочная кривая, полученная Вовси и Качальским [40].

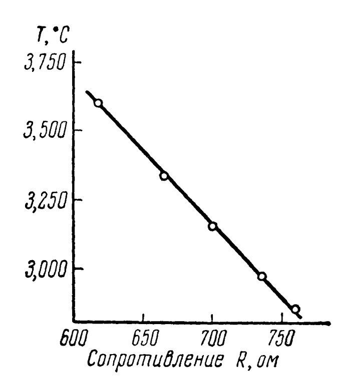


Рис. 168. Калибровочная кривая [40]

По оси ординат отложены значения температуры в градусах по термометру Бекмана

Согласно Гольду и др. [43], в маленьком температурном интервале имеется линейная зависимость сопротивления R от температуры T, т. е.

$$R_t = aT + b. \qquad (17)$$

Так как при криоскопических измерениях молекулярных весов полимеров температурный интервал (ΔT) не превышает 1° С, линейное приближение осуществляется с достаточной точностью.

Михкельсон [41] при калибровке термистров по сопротивлению в качестве эталона применял нормальный ртутный термометр с ценой деления 0,1°. Отсчеты температуры делались через 2° с точностью ±0,01°. Данные калибровки наносились на график зависимости сопротивления от температуры. В дальнейшем этот график служил для нахождения температуры по измеренному сопротивлению термистра.

При использовании термистров с достаточной точностью можно уловить температурные различия около $3{,}5 \cdot 10^{-4}$ °С [37] (что не всегда достаточно при эбулиоскопических измерениях ввиду малых $K_{эб}$), но вполне удовлетворительно при криоскопических измерениях.

Ниже приведены два наиболее простых криоскопических прибора с использованием термистров.

Криоскоп Макмаллена и Корбефта [37]

На рис. 169 приведено схематическое изображение криоскопа с электрической схемой. Криоскоп изготовлен целиком из стекла. Для более точного поддержания температуры поверхность между двойной стенкой ячейки эвакуирована. На дно тонкостенной стеклянной трубки, проходящей через центр ячейки криоскопа, помещают термистр T в стеклянном кармашке. В стеклянную трубку заливают петролейный эфир на высоту 2—3 *см*, для лучшего теплового контакта с системой. При помощи медной проволоки термистр присоединяют к мосту Уитстона.

Для измерений в диапазоне от 0 до —10° С в цепь моста включают три 1,5-вольтовых сухих элемента (последовательно, как источник

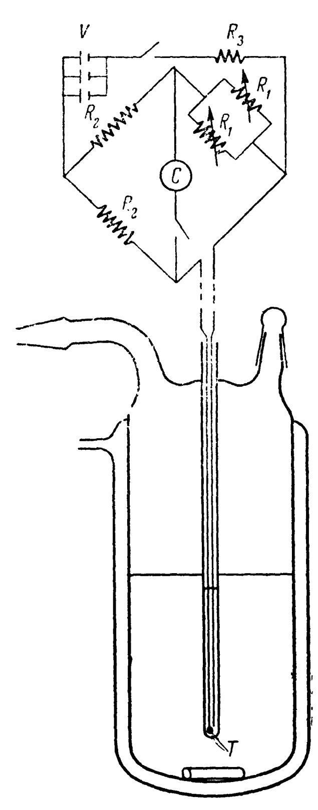


Рис. 169. Криоскоп Макмаллена и Корбефта [37]

тока) параллельно с 5000-омным сопротивлением, два 1000-омных стандартных сопротивления и гальванометр. Раствор перемешивают магнитной мешалкой, покрытой тефлоном.

Криоскоп Вовси и Качальского [40]

Схема криоскопа приведена на рис. 170 и 171. Хорошо изолированную медную баню (рис. 170), диаметром 30 *см* и высотой 40 *см*, наполняют трансформаторным маслом с низкой вязкостью. Привод *2*, на котором монтируют пропеллерную мешалку *3*, приводит в движение шкив *4*, а он, в свою очередь, вращает два шкива *5* равного диаметра. Шкивы связаны двумя магнитами *6* и *7*, которые помещены в цилиндрические латунные пазы *8* и *9* для того, чтобы избежать бурного перемешивания. Бронзовые пластинки *10—12* жестко скреплены с вертикальными бронзовыми стержнями *13*. Эти пластинки имеют ряд больших отверстий для того, чтобы обеспечить движение масла в бане. Прибор содержит также бекмановский термометр *14*, терморегулятор *15* и криоскопические ячейки *16*, которые центрируются двумя парами отверстий в пластинке *12*.

Криоскопическая ячейка (рис. 171) состоит из двухстенной трубки. Внешний диаметр наружной трубки *1* равен 30 *мм* и ее длина 21 *см*. Расстояние между наружной *1* и внутрен-

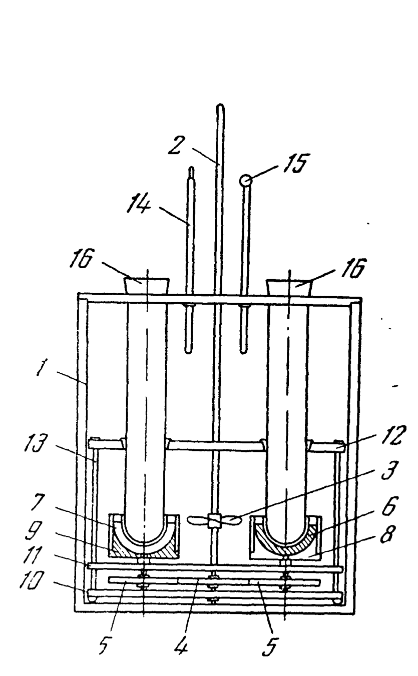


Рис. 170. Криоскоп Вовси и Качальского в собранном виде [40]

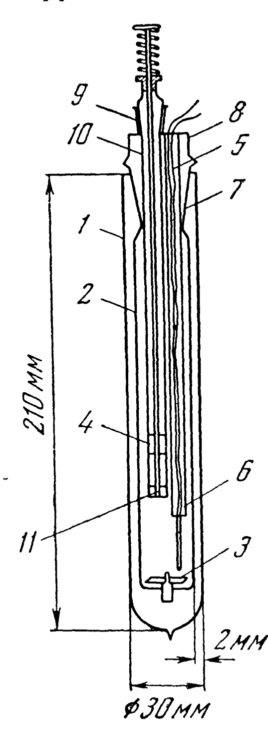


Рис. 171. Криоскопическая ячейка прибора Вовси и Качальского [40]

ней 2 трубками равно 2 *мм*, пространство между ними эвакуируется до $5 \cdot 10^{-5}$ *мм*.

Внутренняя трубка 2 имеет плоское дно, в центр которого впаян маленький кусочек трубки. Она служит в качестве паза для стержня пропеллерной мешалки 3, которая приводится в движение магнитами 6 и 7 (рис. 170). Термистр 5 впаян в трубку 6. Один из термистров погружают в ячейку с растворителем, другой — в ячейку с раствором.

Для обеспечения надежной герметичности криоскопическая ячейка снабжена стандартными шлифами 7 и 9 и стандартными пробками 8. В стандартный шлиф 9 вставляют

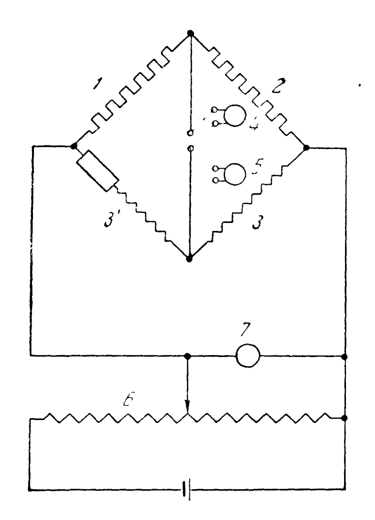


Рис. 172. Схема моста Уитстона в криоскопе Вовси и Качальского [40]

1, 2 — термистры; *3, 3'* — сопротивления; *4* — гальванометр для грубой пригонки; *5* — чувствительный зеркальный гальванометр; *6* — переключатель; *7* — вольтметр

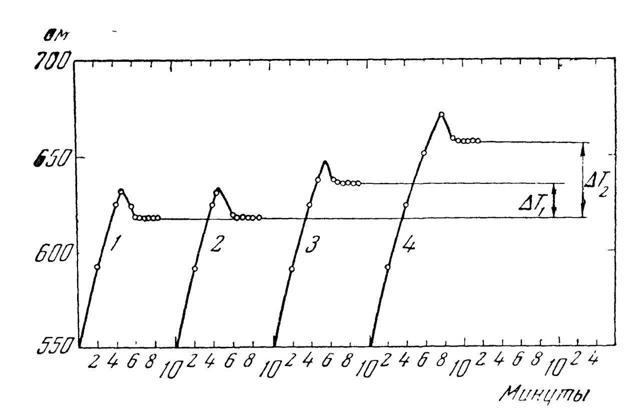


Рис. 173. Кривые замерзания [40]

1, 2 — растворитель; *3, 4* — два раствора различной концентрации

взвешенную пробирку *10*, в которую затем помещают образец *4*. Дно пробирки закрывают пробкой *11*.

Термистр соединяют с мостом Уитстона. На рис. 172 приведена схема моста Уитстона к криоскопу Вовси и Качальского, а на рис. 173 — ход кривых замерзания для растворителя (*1* и *2*) и двух растворов (*3* и *4*) различных концентраций.

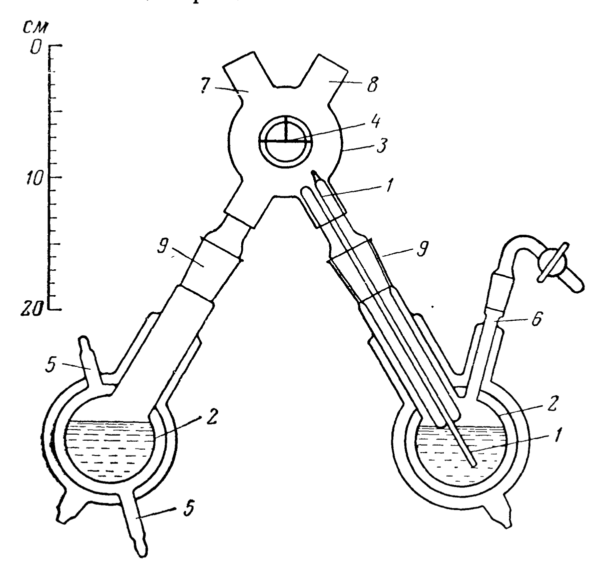


Рис. 174. Криоскоп Ленге с дифференциальными термопарами [46]

Криоскопы с термопарами и термометрами сопротивления

В качестве термоизмерительного элемента при криоскопических измерениях рядом авторов были применены термопары. Так, Ленге и др. [46, 66] для измерения температуры замерзания использовали медь-константановую термопару, которая вставлялась в тонкостенную трубку *1* (рис. 174). Мастрангело [59] применял платиновый термометр сопротивления для рабочего интервала температур от —175 до +140° С.

Криоскоп Ленге содержит две трехстенные колбочки *2* (внешняя стенка посеребрена), в одной из которых находится растворитель, в другой — раствор в равновесии с тонкоизмельченным твердым растворителем.

Весь аппарат укреплен на металлической оболочке *3* на оси в точке *4* и может колебаться вокруг этой оси примерно на 25°. Таким образом происходит перемешивание раствора. Для лучшего термостатирования во внутреннюю промежуточную емкость колбочек *2* по трубке *5* заливают необходимую жидкость. Перед началом опыта в колбочку *2* через отверстие *6* вводят сначала взвешенное количество растворителя, а затем — навески исследуемого вещества. Для балансировки прибора служат уравновешивающие рычаги *7* и *8*. Чтобы избежать утечки растворителя в процессе опыта, части прибора соединяют шлифами *9*.

Микрокриоскопы [41, 44]

Очень часто при определении молекулярного веса полимера криоскопическим методом возникает необходимость работать с небольшими количествами полимера. В таких случаях желательно применять малогабаритные криоскопы.

Михкельсон предложил криоскоп (рис. 175), который рассчитан на 7 *мл* растворителя и 5—20 *мг*

Рис. 175.

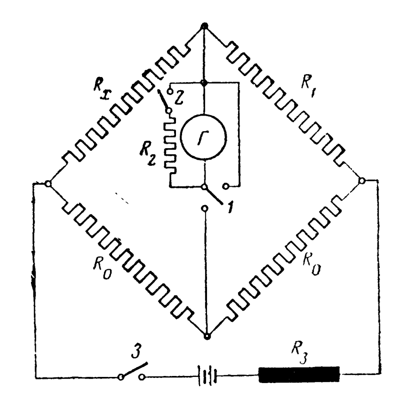


Рис. 176.

Рис. 175. Схема микрокриоскопа Михкельсона [41]

1 — термометр сопротивления (полупроводник); *2* — пробка; *3* — ячейка; *4* — мешалка; *5* — мотор Уоррена СД-60; *6* — кривошип (латунь); *7* — шатун (проволока диаметром 1 *мм*); *8* — шток (нержавеющая сталь, d=0,5—0,6 *мм*); *9* — направляющий подшипник (стекло); *10* — внутренняя пробирка; *11* — войлок; *12* — наружная пробирка теплоизолирующего сосуда; *13* — фиксирующее кольцо (пробка); *14* — упор (пробка); *15* — дробь (свинец); *16* — баня (емкость 2—3 *л*); *17* — железная крышка; *18* — войлок

Рис. 176. Схема моста Уитстона для измерения сопротивления термистра в микрокриоскопе Михкельсона [41]

вещества [41]. На рис. 176 приведена схема моста Уитстона к криоскопу Михкельсона. R_0 — два совершенно равных проволочных (манганиновых) сопротивления, намотанные на общий каркас. Величину R_0 выбирают в зависимости от критического сопротивления гальванометра (от 1000 до 5000 *ом*). Сопротивление R_3 выбирают из такого расчета, чтобы мощность теплового рассеивания термометра не превышала $0{,}5 \cdot 10^4$ *вт*. Сопротивление R_x представляет собой термометр, а R_1 — магазин сопротивлений класса точности не менее 0,1—0,2, например КМС-6, а R_2 — шунт, сопротивление которого равно примерно 0,1 части от внутреннего сопротивления применяемого гальванометра. Выключатели *1—3* имеют серебряные контакты. В схему моста вводится также нуль-гальванометр *Г*.

Криоскоп для нестабильных полимеров

Если приходится иметь дело с ядовитыми гигроскопичными полимерами или с полимерами, реагирующими с кислородом воздуха, то для определения молекулярного веса таких полимеров необходимо применять герметичную и некорродирующую аппаратуру [60—65].

Криоскоп для нестабильных веществ был предложен Глазговым и Тененбаумом [60]. Они применяли его для определения молекулярного веса низкомолекулярных веществ. Все поверхности, с которыми соприкасается образец, изготовлены либо из боросиликатного стекла, либо из благородных металлов. Аппарат Глазгова и Тененбаума может быть применен и для определения молекулярных весов полимеров. Однако в последнем случае необходимо применять более чувствительные элементы для измерения температуры замерзания растворов полимеров.

Аппаратура имеет приспособление для введения и удаления летучих и нелетучих образцов без контакта с воздухом и без загрязнения, приспособление для инициирования кристаллизации, перемешивания и для тщательной очистки

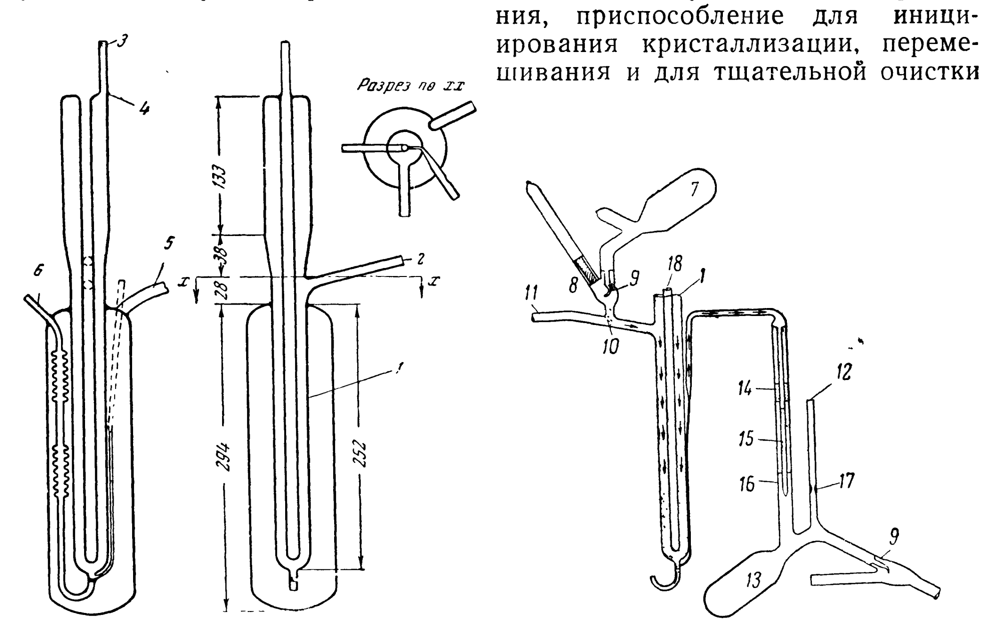


Рис. 177. Ячейки криоскопа для ядовитых и нестабильных веществ [60]

Размеры даны в миллиметрах

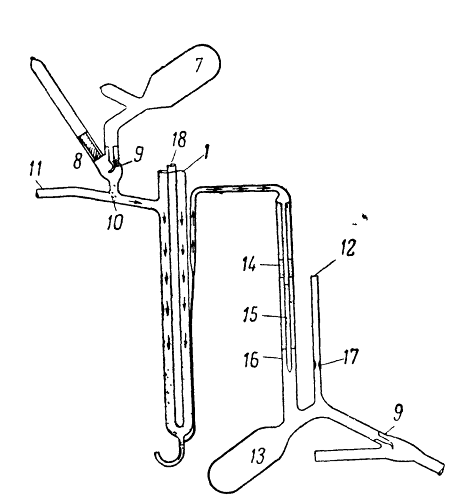


Рис. 178. Схема введения ядовитых, легкоизменяющихся, но нелетучих веществ в ячейки криоскопа [60]

внутренней поверхности. Для перемешивания в криоскопе используется возвратно поступательное движение двойной спиралевидной мешалки.

Составные части прибора схематически показаны на рис. 177. Ячейку *1*, в которую загружают образец, изготавливают из стекла. Образец вводят и выводят из ячейки через трубку *2*. Перед загрузкой образца ячейку несбходимо тщательно промыть, что осуществляют через трубку *3*. После того как образец введен, трубку *3* запаивают по месту *4*, т. е. герметизируют систему. Для создания надежной теплоизоляции системы через штуцер *5* производят откачку воздуха, т. е. создают вакуум между двойными стенками ячейки криоскопа.

На рис. 178 приведена схема, показывающая способ введения в криоскопическую ячейку и удаления из нее ядовитых, легкоизменяющихся, но нелетучих веществ. До измерения образец находится в ампуле *7*. Перед началом опыта образец переводят в ячейку *1*. Для этого приводят в движение магнит *8*, который разбивает кончик *9* у ампулы *7*. Чтобы вводимое вещество не разбрызгивалось, в отверстие *10* помещают стеклянную вату. Перед введением вещества и в момент его введения в ампулу всю систему промывают инертным газом или эвакуируют. Инертный газ вводят через отверстие *11*, а выводят — из *12*. После проведения опыта образец переводят в ампулу *13*. Для того чтобы в момент перевода вещества из ячейки в ампулу оно не разбрызгивалось, вводят регулирующую воронку *15*, которую можно опускать или поднимать при помощи магнита *14*. Когда вещество полностью переведено в ампулу *13*, последнюю запаивают в точках *16* и *17*.

Температура замерзания раствора измеряется при помощи платинового термометра сопротивления, термопары или термистра, помещенных в карман *18* и присоединенных к мосту сопротивления и гальванометру (на рисунке не показано).

Окончательную промывку прибора проводят дистиллированной водой, а стенки тщательно высушивают отсасыванием системы при давлении 10^{-5} *мм* рт. ст. посредством вакуумной системы, соединенной с трубкой *12*.

б) Способы введения навесок в криоскопы [41]

В зависимости от агрегатного состояния, вязкости и летучести исследуемого полимера используют различные способы введения навесок в криоскопы.

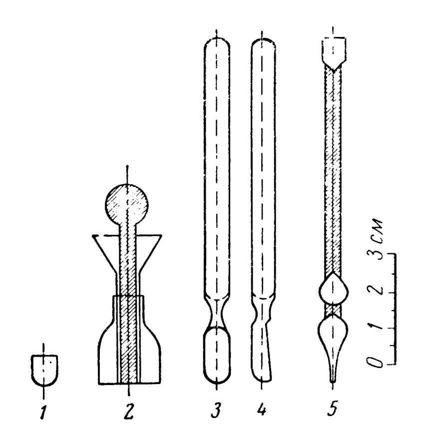


Рис. 179. Приспособления для введения навесок в криоскопы [41]

Маловязкие и нелетучие жидкости, а также кристаллические твердые вещества вводят в растворитель в тонкостенной пробирочке для взвешивания (рис. 179, *1*).

Мелкие кристаллы впрессовывают в пробирочку при помощи легко изготовляемого из стекла приспособления (рис. 179, *2*). Пробирочку с веществом бросают через горловину в криоскопическую ячейку.

Вязкие вещества вводят в растворитель на ложечке (рис. 179, *3* и *4*), которая во время взвешивания находится в горизонтальном положении. Ложечку крепят при помощи пробки к горловине ячейки криоскопа.

Навески легколетучих веществ берут в чистую взвешенную пипетку

(рис. 179, *5*) так, чтобы верхний шарик остался сухим. Нижний капилляр «запирают» прикосновением к тонкому слою нанесенного на стекло относительно вязкого, сухого масла (например, автола, касторового масла); снаружи пипетку тщательно вытирают и взвешивают. Пипетку с веществом погружают в растворитель и выдувают ее содержимое азотом. Дают свободно войти растворителю в пипетку и снова выдувают. Такую промывку повторяют один-два раза.

4. АНОМАЛЬНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В КРИОСКОПИИ И ЭБУЛИОСКОПИИ

Еще в 1935 г. Штаудингером и др. [49] при определении молекулярного веса фракций поли-*п*-метоксипропенилбензола в нафталине криоскопическим методом было обнаружено, что криоскопические эффекты меняются не пропорционально концентрации. Штаудингер объясняет такие аномальные явления тем, что растворы высокомолекулярных соединений, начиная с определенных концентраций, не подчиняются закону Рауля. Это относится и к эбулиоскопии. Поэтому при определении молекулярного веса полимеров как криоскопическим, так и эбулиоскопическим методом необходимо работать с концентрациями растворов, лежащих в диапазоне от 0,1 до 1,5 *г*/100 *мл*.

При определении молекулярного веса ряда полимеров, например полиэтилена, эбулиоскопическим методом появляются и другие аномалии. Смит наблюдал [20], что раствор полиэтилена в толуоле при кипении в эбулиоскопе пенится, причем происходит адсорбция частиц полиэтилена на поверхности пены. Обычно кипящий пенящийся раствор, в котором растворенное вещество адсорбировано на поверхности пены и который находится в равновесии со своим паром, будет показывать правильную точку кипения. Но при условиях, свойственных исключительно эбулиоскопии, вполне возможно, что измеренная точка кипения будет неправильной.

5. ИЗОПИЕСТИЧЕСКИЙ МЕТОД

Количественно явление перегонки растворителя из одного раствора в другой было изучено Бергером [67], и в 1904 г. он предложил чрезвычайно простой микрометод определения молекулярных весов, который и получил название изопиестического.

Изопиестический метод достаточно чувствителен и был применен рядом исследователей в очень широком интервале молекулярных весов. При помощи этого метода были определены молекулярные веса в диапазоне от 100 [67] до 360 000 [68], причем в зависимости от молекулярного веса применяемого эталона можно так подбирать концентрации растворов веществ, чтобы они не превышали 1% и не были меньше 0,05%.

а) Микро- и макрометоды определения молекулярных весов

В настоящее время существуют микро- и макрометоды изопиестического определения молекулярных весов.

В микрометодах [39, 67—71, 76] измеряют начальные концентрации растворов и молекулярный вес определяют методом встречного приближения: берут небольшие объемы (капли) растворов эталонного вещества нескольких концентраций и одну концентрацию исследуемого вещества, т. е. берут широкий диапазон значений давлений пара и по направлению дистилляции судят о величине искомого молекулярного веса. Схематически это представлено в табл. 34.

Таблица 34

Схематическое изображение зависимости изменения капель от концентрации раствора

Концентрация исследуемого раствора	Исследуемое вещество	Эталон	Исследуемое вещество	Эталон	Исследуемое вещество
а	+	—	+	—	+
б	+	—	+	—	+
в	—	+	—	+	—
г	—	+	—	+	—

Примечание. + увеличение длины капли; —уменьшение длины капли.

В макроопределениях, из которых наибольшего внимания заслуживает метод салазок Зигнера [85], измеряются конечные равновесные концентрации растворов, из которых определяют величину молекулярного веса исследуемого вещества.

Определять равновесные концентрации макро- и микрометодами можно как объемным [85—87, 89, 90, 92], так и весовым способом [81—84, 93].

Микрометоды

Бергер [67] предложил чрезвычайно простой микрометод определения молекулярных весов.

Он помещал в капиллярную трубку (длина 6—8 *см*, диаметр 1,5 *мм*) 7 капель, попеременно из двух растворов, один из которых являлся эталоном. Концы трубки герметически закрывались. Длина капель достигала 5 *мм* (рис. 180). После измерения длины капель (при помощи компаратора) трубку оставляли стоять на несколько часов или несколько минут, в зависимости от применяемого растворителя и температуры, после чего снова измеряли длину капель. Если давление паров растворителя над двумя растворами равное, то скорость испарения равна скорости конденсации и изменения объема капель не будет происходить.

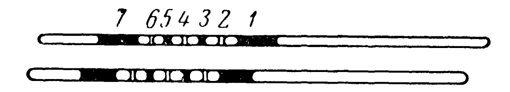


Рис. 180. Капилляры Бергера [67]
Четными цифрами обозначены капли исследуемого вещества, нечетными — капли эталона

Если, с другой стороны, давление пара над одним раствором не равно давлению пара над другим раствором, то в воздушном пространстве будет иметь место перепад давления пара, и, следовательно, одни капли будут уменьшаться, а другие увеличиваться в длине.

Если взять несколько капилляров с различной концентрацией исследуемого вещества (но постоянной в каждом капилляре) и с постоянной концентрацией эталона, то в одних капиллярах капли исследуемого вещества будут увеличиваться в длине, в других — уменьшаться.

Схематически, при постоянной концентрации эталона, это можно представить данными табл. 34 (для случая трех капель исследуемого раствора и двух капель эталона).

Совершенно очевидно, что между концентрациями *б* и *в* лежит искомая равновесная концентрация. Поэтому, взяв вторично более узкий интервал концентраций, лежащий между *б* и *в*, можно еще ближе подойти к равновесной концентрации. (С тем же успехом можно использовать постоянные концентрации раствора исследуемого вещества при переменной концентрации раствора эталона.)

Выбор стандартного вещества (эталона) определяется следующими условиями: 1) вещество в условиях эксперимента не должно ни ассоциировать, ни диссоциировать; 2) вещество (эталон) не должно химически реагировать с растворителем и исследуемым веществом; 3) оба вещества (стандартное и исследуемое) должны быть намного менее летучими, чем применяемый растворитель.

В качестве стандартного вещества при работе с органическими жидкостями Бергер рекомендует применять азобензол, так как его легко

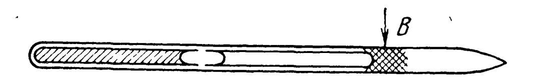


Рис. 181. Заполнение капилляров по методу Нидерля и Казанова [74]

В — уплотнительная вата

очищать от примесей. Работая без термостата, Бергер не мог использовать растворители с низкой температурой кипения, так как маленькие капли уже при наполнении капилляра концентрируются вследствие неконтролируемых потерь испаряющегося растворителя.

Методика Бергера чрезвычайно проста и требует только нескольких кубиков раствора, а в качестве аппарата компаратор и чашку Петри, в которую помещаются капилляры. Однако эта методика имеет ряд существенных недостатков. При заполнении капиллярной трубки определенное количество капель неизбежно смешивается, так как первая капля при загружении в капилляр смачивает стенки трубки и тем самым изменяет концентрацию и состав следующих капель. Кроме того, термостат в виде чашки Петри не обеспечивает нужного постоянства температуры, а колебание температуры отражается на величине капель.

Раст [69] предложил модификацию методики Бергера, при которой не только повысилась точность измерений (до 1%), но также расширились пределы разбавления. Кроме того, метод проще, поскольку Раст загружал в капилляр (диаметр 0,5—1,2 *мм*, длина 20—30 *см*) вместо нескольких маленьких капель две капли в несколько сантиметров длиной каждая.

Раст считал, что при его методике капли меньше загрязняются друг от друга и, так как они больше размером, то потери на испарение менее существенны; поэтому можно использовать летучие растворители, а именно пентан и эфир.

Как по методике Бергера, так и по методике Раста при заполнении капилляров растворами неизбежно происходит смешение капель. Это изменяет концентрацию раствора и тем самым уменьшает точность определения.

Ряд авторов [71—79] предложили различные варианты заполнения капилляров, из которых наибольшего внимания заслуживает методика, разработанная Нидерлем и Леви [73] и впоследствии примененная Тишлером [78]. Эти авторы помещали два раствора (стандартный и исследуемый) каждый в отдельные капилляры (диаметр капилляров 1—1,5 *мм*, длина 7—8 *см*). При такой методике заполнения исключа-

лась какая-либо возможность смешения двух растворов, но изменение в концентрации двух растворов могло произойти за счет испарения растворителя в значительное, доступное парам воздушное пространство трубки, в которую помещались капилляры.

Впоследствии Нидерль и Казанов [74, 79] улучшили методику и уменьшили время, необходимое для получения результатов, до 2—3 дней вместо нескольких недель. Это было достигнуто расположением капилляров (диаметр капилляров 1,5 *мм*, длина 25—30 *мм*) с раствором друг против друга (рис. 181) вместо параллельного размещения, как практиковалось ранее [73].

Благодаря этому длина пути паров растворителя сокращалась до 6—8 *мм* при сохранении всех других преимуществ методики. В качестве растворителей Нидерль и Казанов [74] использовали легколетучие жидкости с т. кип. от 50 до 80° С.

Вследствие того, что капилляры неплотно прикасаются друг к другу и первоначально растворитель стремится испаряться во внешнее воздушное пространство, предварительно требуется полное насыщение воздушного пространства. Только после этого можно наблюдать изменение в величине капель. Это частично искажает результаты измерения. Длительность такой «акклиматизации» составляет 24 часа.

Нидерль и Казанов [74] находили равновесную концентрацию при помощи графической интерполяции, как это показано для бензофенона на рис. 182.

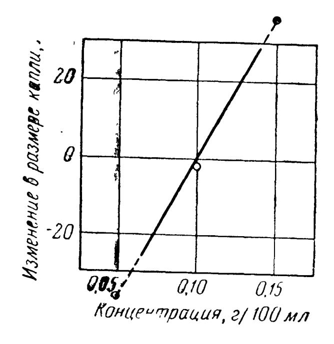


Рис. 182. Определение равновесной концентрации для системы бензофенон — исследуемое вещество, азобензол — эталон [74]

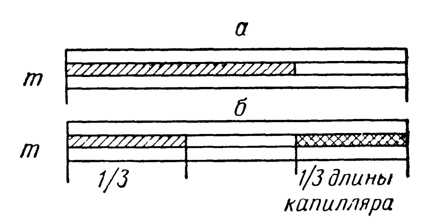


Рис. 183. Заполнение капилляров [75]

Недостаток предложенных методик состоит в том, что после наполнения капиллярных трубок их необходимо запаивать, причем, несмотря на то, что применялись микрогорелки, опасность изменения исходных концентраций не была исключена.

Павлова и Твердохлебова [75] предложили метод заполнения, по которому капилляры закрывают соответствующей замазкой и совсем исключается перемешивание первого раствора со вторым.

Капилляр длиной 40 *мм*, внутренним диаметром не больше 1 *мм* помещают концом *т* в раствор исследуемого вещества и набирают раствор до определенного уровня (рис. 183, *а*). Затем, закрывая конец *т*, набирают раствор эталона (рис. 183, *б*) и запаивают оба конца (при применении в качестве растворителя этилового спирта — пицеином; метилового спирта — полиамидоэфиром из себациновой кислоты и моноэтаноламина; бензола — расплавленным жидким стеклом в смеси с $CaCl_2$). При этом почти совсем исключается смешивание первого раствора со вторым и повышается точность определения. Заплавленные

капилляры, в свою очередь, помещают в двухстенный стеклянный термостат. Повышение температуры очень ускоряет процесс установления равновесия, но температура термостата не должна превышать температуры кипения применяемого растворителя. Величину капель замеряют на компараторе ИЗА-2 с точностью до 1 μ.

Для установления точности определения молекулярного веса по приведенной выше методике были проведены опыты с азобензолом и эйкозандиолдибензоатом, молекулярные веса которых были точно известны по формулам. Изопиестически было найдено, что эйкозандиолдибензоат имеет мол. веса 547, 534 и 568 (теоретически 522).

Молекулярный вес определялся методом встречного приближения, причем в самых узких интервалах встречных концентраций равновесная концентрация находилась путем интерполяции [74]. Температура термостата поддерживалась равной 40° С.

Результаты определения молекулярного веса полимеров [75] приведены в табл. 35.

Таблица 35

Результаты измерения молекулярного веса полимеров изопиестическим методом

Полимер	Мол. вес	Эталон	Растворитель	Концентрация исследуемого раствора, %	Примечание
Сополимер диэпоксибутана и гексаметилендиамина (переосажденный)	4950 5260 5000	Эйкозандиолдибензоат	96%-ный этанол	0,05	Мол. вес, найденный по светорассеянию, 7300
Тройной сополимер бензола, хлорбензола и дихлорэтана (фракция)	1560 1520 1500	Азобензол	Бензол	0,95	—
Полиамид Г-669	17 700 17 200	Эйкозандиолдибензоат	Метанол (абс.)	0,407	Мол. вес, найденный эбулиоскопически, 15 700

Райт [80], а позднее Нивенбарг и Лайтен [81] предложили оригинальную модификацию методики Бергера, при которой значительно увеличивалась скорость диффузии паров и тем самым сокращалось время определения молекулярного веса. Небольшие количества двух спиртовых растворов наносились на отдельные куски фильтровальной

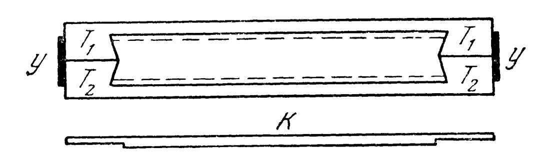


Рис. 184. Схема прибора Райта [80]

У — уплотнительное кольцо; *К* — крышка; T_1 и T_2 — П-образные пластинки

бумаги, которые помещались в сосуд с общей паровой фазой. По измерению веса фильтровальных бумаг до и после опыта определяли количество перешедшего растворителя с одной бумаги на другую и, следовательно, молекулярный вес исследуемого вещества.

Примененный Райтом прибор (рис. 184) состоял из двух круглых алюминиемых П-образных пластинок T_1 и T_2 (диаметр пластинок

70 *мм*, толщина 6 *мм*). Каждая пластинка имела углубление на 4 *мм*, в которое вставлялась фильтровальная бумага, и крышку *К*. Любое исследуемое вещество при этом методе измерения должно было иметь растворимость не менее 10 *г* на 100 *г* растворителя и перед началом опыта, чтобы быть уверенным, все ли вещество растворилось, надо проверять образец при помощи лупы. Необходимо также, чтобы количество растворителя, добавленное на фильтровальную бумагу, было таким, чтобы растворитель не капал, когда пластинки находятся в рабочем (перевернутом) состоянии.

Несмотря на непродолжительность определения, эта методика имеет и отрицательные стороны. Концентрация исследуемого раствора здесь более высокая, чем в криоскопическом методе. Размеры и вес пластинок делают необходимым применение обычных аналитических весов, а так как чувствительность их обычно равна 0,1 *мг*, то вес используемого растворенного вещества не может быть менее 10 *мг*. Вес растворителя определяется количеством, которое может быть удержано на фильтре и не может значительно превышать 0,2 *г*, что соответствует концентрации 50% по сравнению с 1% для криоскопического определения.

Нивенбарг и Лайтен [81] усовершенствовали прибор Райта. Вместо относительно тяжелых П-образных пластинок они использовали легкие алюминиевые кольца, в которые зажималась фильтровальная бумага. Повышалась точность взвешивания, можно было применять навеску меньше 10 *г* и тем самым снижалась концентрация используемого раствора.

Микроизопиестическим методом определения молекулярного веса можно назвать метод Карла Шварца [82]. Методика определения молекулярного веса у Карла Шварца та же, что и у Бергера. Но в то время, как Бергер определял молекулярный вес исследуемого вещества методом встречного приближения, методика Шварца требует установления равновесных концентраций в двух растворах при общей паровой фазе и постоянной температуре.

Макрометоды

Рядом авторов [83, 84] был использован макрометод, который схематически может быть представлен следующим образом. Два—четыре открытых сосуда с исследуемыми растворами и один сосуд с эталоном помещают в камеру, насыщенную парами растворителя, и определяют, наступило равновесие или нет.

Недостатком этой методики оказалось то, что при всей тщательности работы, вследствие испарения растворителя, его потери неизбежны.

Зигнер [85] предложил макрометод определения молекулярных весов, который в различных модификациях все чаще применяется рядом исследователей и носит название «зигнеровского метода» [86—90]. Работа по этому методу ведется с соблюдением следующих условий: во время дистилляции тонкие слои обоих растворов должны обладать возможно большей поверхностью; следует точно устанавливать даже самые незначительные изменения объемов; для достижения большой скорости диффузии молекул растворителя в пространстве между менисками жидкостей предварительно необходимо создавать вакуум и перемешивать каждый из растворов в процессе опыта.

Зигнер [85] сконструировал аппарат с двумя изолированными градуированными трубками небольшого диаметра, соединенными П-образной переходной трубкой (рис. 185). Принцип работы прибора аналогичен принципу работы бергеровских капилляров. Два раствора известной концентрации, один из которых эталон, а другой — раствор

исследуемого вещества, помещают каждый в одну из трубок прибора. Прибор запаивают и ставят в горизонтальном положении на качалку для перемешивания при определенной температуре. В результате разницы в парциальных давлениях растворов растворитель перегоняется из одного раствора в другой до тех пор, пока молярные концентрации обоих растворов не станут равными.

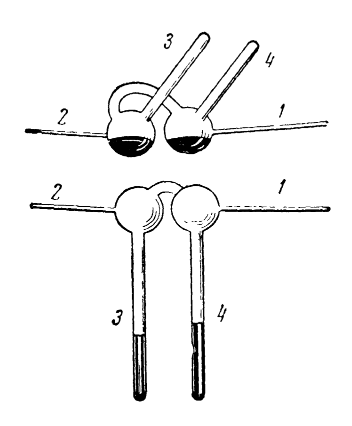


Рис. 185. Схема прибора Зигнера в разных проекциях [85]

1 и *2* — трубки для загрузки раствора; *3* и *4* — градуированные трубки

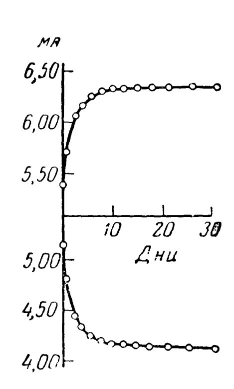


Рис. 186. Кривые установления равновесия для системы эталон — азобензол, исследуемое вещество — азобензол [85]

Из рис. 186 видно, что в то время, как в одной трубке уровень растворителя понижается, в другой он растет, причем объемы в обоих коленах асимптотически приближаются к равновесным значениям.

Благодаря большой поверхности скорость перегонки в приборе велика. С повышением температуры увеличивается скорость перегонки, но необходимо точно поддерживать температуру в термостате [91]. При равных концентрациях изотермическая дистилляция в вакууме протекает в 30 раз быстрее, чем в аппарате, запаянном при атмосферном давлении [85].

Для ускорения достижения равновесия Зигнер предложил один шар прибора нагревать в течение 2 час. (при 80° С или ниже, или выше, в зависимости от применяемого растворителя), а другой шар охлаждать проточной водой. В результате происходила ускоренная дистилляция. В дальнейшем некоторые авторы [86, 89, 92] попытались улучшать аппарат Зигнера, так как стеклянные аппараты, предложенные им, быстро выходят из строя ввиду необходимости периодического напаивания трубок.

б) Прочие методы

Наиболее точного измерения молекулярного веса изопиестическим методом, вероятно, можно достичь, измеряя изменение в весе исследуемого раствора и эталона [83, 93]. Иа [58] предложил изотермические весы, по существу представляющие собой микровесы, на которых точно фиксируется изменение в весе, происходящее при дистилляции.

Определение веса раствора в процессе дистилляции при строгой герметичности прибора, вероятно, с большей точностью можно произвести, используя сдвоенные весы Мак-Бэна (рис. 187).

Пальс и Ставерман [31] описали очень интересный осмометр, в котором переход растворителя из раствора в растворитель происходит через паровую фазу растворителя.

Здесь по существу был использован метод изотермической дистилляции Ульмана [33], основанный на разности упругостей паров растворителя и раствора. В приборе, предложенном Ульманом (рис. 188), происходит перегонка (в вакууме) растворителя в раствор через пористую пластинку (шоттовский фильтр) и всасывание ртути из манометрической трубки, соединенной с сосудом для растворителя.

Перегонка прекращается тогда, когда давление, соответствующее разности уровней ртути, уравновесит разность давлений паров растворителя и раствора. Это давление соответствует осмотическому давлению. В работе обычно рекомендуется пользоваться динамическим

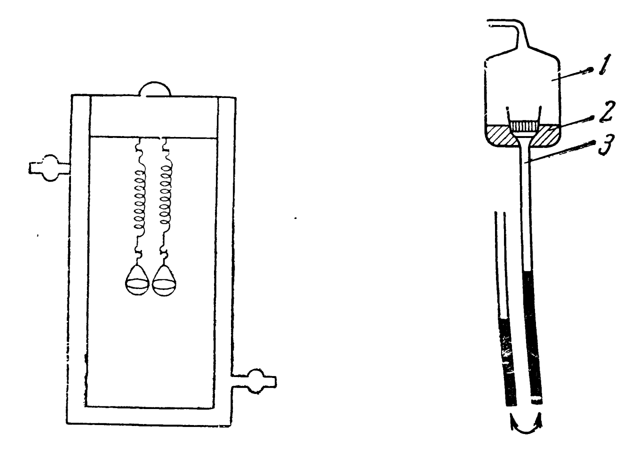


Рис. 187. Видоизмененные весы Мак-Бэна [75].

Рис. 188. Принцип изотермической дистилляции по Ульману [33]

1 — паровая фаза; *2* — раствор; *3* — растворитель

принципом, т. е. определять скорость перегонки при заданных разностях высот ртути и, пользуясь полученными результатами, интерполированием вычислять величину давления при скорости перегонки, равной нулевому значению PV_0.

Согласно указаниям автора, этот метод позволяет измерять осмотическое давление в несколько миллиметров ртутного столба с точностью до $\pm 0,1$ *мм* и, таким образом, может быть применен для очень разбавленных растворов. Однако данные Ульмана о молекулярном весе фракционированной ацетилцеллюлозы (целлита) не согласуются с данными других авторов.

Преимуществом изопиестического метода можно считать то, что при работе с капиллярами типа Бергера можно использовать такие микроколичества вещества, какие не доступны ни в одном другом методе определения молекулярных весов.

Но метод требует тщательности в работе, так как незначительные испарения растворителя при заполнении капилляра могут значительно сказаться на изменении концентрации капель раствора. При работе с капиллярами необходимо тщательно герметизировать их, что не всегда удается. Другим недостатком этого метода является то, что процесс дистилляции растворителя происходит относительно медленно и, следовательно, измерения занимают иногда несколько суток. Процент ошибки измерений в среднем равен 3—10%. Предел применимости ограничен выбором эталонного вещества, и максимальный молекулярный вес, определяемый этим методом, может составлять в среднем 30 000.

Литература

1. А. Вайсбергер. Физические методы органической химии, т. 1. М., 1950, стр. 11.
2. M. L. Huggins. Ind. Eng. Chem., **35,** 216 (1943).
3. J. C. W. Frazer, B. F. Lovelace. J. Am. Chem. Soc., **36**, 2439 (1914).
4. А. Настюков. ЖРФХО, **32,** 543 (1900).
5. J. E. Puddington. The review of scien. instr., **19,** 577 (1948).
6. A. W. C. Menzies. J. Am. Chem. Soc., **43,** 2309 (1921).
7. A. W. C. Menzies, S. L. Wright. J. Am. Chem. Soc., **43,** 2314 (1921).
8. W. E. Barr, V. I. Anhorn, W. E. Hanson. Instruments, **20,** 342 (1947).
9. W. E. Hanson, I. R. Bowman. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **11,** 440 (1939).
10. J. H. C. Smith, H. W. Milner. Mikrochemie, **9,** 117 (1931).
11. A. F. Colson. Analyst, **57,** 757 (1932).
12. R. E. Kitson, N. N. Olmler, I. Mitchell. Anal. chem., **21,** 404 (1949).
13. F. N. Hill, A. Brown. Anal. chem., **22,** 562 (1950).
14. E. G. Hoffman, H. Hoberg. Z. Elektrochem., **58,** 646 (1954).
15. U. Weber. J. Prakt. chem., **1,** 318 (1955).
16. C. A. Glover, R. R. Stanley. Anal. chem., **33, 447** (1961).
17. С. Р. Рафиков, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова. Высокомолек. соед., **1,** 400 (1959).
18. D. Duskova. Chem. prům., N **2**, 102 (1957).
19. N. H. Ray. Trans. Farad. Soc., **48,** 809 (1952).
20. H. Smith. Trans. Farad. Soc., **52,** 402 (1956).
21. H. Smith. J. Polymer Science, **21,** 563 (1956).
22. F. G. Cottrell. J. Am. Chem. Soc., **41,** 721 (1919).
23. M. Dimbat, F. H. Stross. Analyt. chem., **29,** 1517 (1957).
24. R. S. Lehrle, T. G. Majury. International Symposium on Makromolecular Chemistry, Prague, 1957, p. 116.
25. J. C. Robb, F. W. Plaker. Progress in high polymers, vol. 1. London, 1961, p. 78.
26. A. F. Sirianni, I. E. Puddington. Canad. J. chem., **33**, 755 (1955).
27. I. E. Puddington. Canad. J. Res., **B 27,** 151 (1949).
28. B. Bobranski. Roczn. chem., **29,** 461 (1955).
29. A. F. Colson. Analyst, **80,** 690 (1955).
30. S. R. Hoover. Analyt. chem., **25,** 1940 (1953).
31. D. T. Pals, A. J. Staverman. J. Polymer Science, **23,** 69 (1957).
32. S. R. Evelyn, D. R. Cooper, P. C. van Berge. J. Polymer Science, **33,** 53 (1958).
33. N. Uelmann. Ber., **63**, 1437, 1442 (1936); Z. Elektrochem., **40**, 451 (1934).
34. R. G. Schön, G. V. Schulz. Z. Phys. chem., N. F., **2,** 197 (1954).
35. H. Marzolph, G. V. Schulz. Makromol. Chem., **13,** 120 (1954).
36. G. V. Schulz, H. Marzolph. Z. Elektr. Ber., Bund. Phys. chem., **58,** 211 (1954).
37. R. R. McMullan, J. D. Corbeft. J. Chem. Educ., **33,** 313 (1956).
38. C. E. Ashby, J. E. Reitenour, C. F. Hammer. J. Am. Chem. Soc., **79,** 5079 (1957).
39. G. Barger. J. Chem. Soc., **1904,** 85.
40. D. Vofsi, A. Katchalsky. J. Polymer Science, **26,** 127 (1957).
41. В. Я. Михкельсон. ЖАХ, **9,** 22 (1954).
42. W. Swietoslawski. Ebulliometric measurements. New York, 1945, p. 172.
43. V. Gold, B. W. V. Howes. J. Chem. Soc., **1952,** 2169.
44. H. Reuther, E. Rosenbaum. Chem. Thecnik, **8,** 359 (1956).
45. S. W. Hawkins, H. Smith. J. Polymer Science, **28,** 341 (1958).
46. J. Lange. Z. Physik. chem., **A186,** 291 (1940).
47. С. Р. Рафиков, В. В. Коршак, Г. Н. Челнокова. Изв. АН СССР, ОХН, **1948,** 642.
48. A. Weissberger. Physical methods of organic chemistry, vol. I. New York — London, 1959, p. 278.
49. H. Staudinger, W. Kern, J. Jimenez Herrera. Ber. dtsch. chem. Ges., **68,** 2346 (1935); F. Klages. Liebigs Ann. Chem., **520,** 71 (1935).
50. C. S. E. Thomas Maurice. Chim. Analyt., **38,** 55 (1956).
51. C. Heilter. Analyst, **83,** 223 (1958).
52. E. F. Kiernan. J. Scient. Instrum., **32,** 321 (1955).
53. R. S. Lehrle, T. G. Majury. J. Polymer Science, **29,** 219 (1958).
54. V. A. Zeitler, C. A. Brown. Analyt. Chem., **29,** 1904 (1957).
55. A. F. Colson. Analyst, **83,** 169 (1958).
56. А. Я. Кузнецов, А. В. Круглова, Б. Н. Крыжановский. Зав. лаб., **22,** 993 (1956).
57. А. Я. Кузнецов. Зав. лаб., **23,** 90 (1957).
58. S. D. Iha, E. Rideal. Kolloid-Ztschr., **143,** 36 (1955).
59. S. V. R. Mastrangelo. Analyt. Chem., **29,** 841 (1957).
60. A. R. Glasgow, jr., M. Tenenbaum. Analyt. Chem., **28,** 1907 (1956).
61. A. R. Glasgow, jr., N. C. Krouskop и др. Analyt. Chem., **20,** 40 (1948).

62. A. R. Glasgow, jr., и др. Analyt. Chem., **22**, 1521 (1950).
63. A. R. Glasgow, jr., G. S. Ross. J. Res. Nat. Bur. Stand., **35**, 355 (1945).
64. B. J. Mair, A. R. Glasgow, jr., F. D. Rossini. J. Res. Nat. Bur. Stand., **26** 591 (1941).
65. W. J. Taylor, F. D. Rossini. J. Res. Nat. Bur. Stand., **32**, 197 (1944).
66. W. R. Blackmore. Canad. J. Chem., **37**, 1508 (1959).
67. G. Barger. J. Chem. Soc., **1904**, 286.
68. G. V. Caesar, N. S. Gruenhut. J. Am. Chem. Soc., **69**, 617 (1947).
69. K. Rast. Ber., **54**, 1979 (1921).
70. R. P. A. Sims. J. Polymer Science, **20**, 415 (1956).
71. R. Spies. J. Am. Chem. Soc., **55**, 250 (1933).
72. A. Friedrich. Mikrochemie, **6**, 97 (1928).
73. J. B. Niederl, M. Levy. Science, **92**, 255 (1940).
74. J. B. Niederl, D. R. Kasanof. Mikrochemie, **34**, 132 (1949).
75. С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова. ЖФХ, **32**, 1313 (1958).
76. И. И. Твердохлебова. Усп. хим., **27**, вып. 8, 990 (1958).
77. Von E. Berl, O. Heften. Lieb. Ann., **478**, 235 (1930).
78. M. Tishler, J. L. Stoves, N. R. Trenner, J. B. Comn. J. Biol. Chem., **141**, 197 (1947).
79. J. B. Niederl, D. R. Kasanof. Science, **100**, 228 (1944).
80. R. Wright. Analyst, **73**, 387 (1948).
81. C. J. Nieuwenburg, J. W. L. von Ligten. Anal. chim. acta, **9**, 6669 (1953).
82. K. Schwarz. Monatsh. Chem., **53**, 926 (1929).
83. R. A. Sinclair. J. Phys. Chem., **37**, 495 (1933).
84. R. A. Sinclair. J. Am. Chem. Soc., **56**, 1830 (1934).
85. R. Signer. Lieb. Ann., **478**, 246 (1930).
86. N. Lasseire, D. Dickinson. J. Am. Chem. Soc., **61**, 54 (1939).
87. R. L. Parrett. J. Polymer Science, **15**, 447 (1955).
88. Л. М. Шутер, Б. Ю. Гординский. ЖАХ, **13**, 150 (1958).
89. C. E. Childs. Anal. Chem., **26**, 1963 (1954).
90. E. P. Clark. Anal. Chem., **13**, 280 (1941).
91. F. W. Leavitt. Science, **123**, 934 (1956).
92. L. M. White, R. T. Morris. Anal. Chem., **24**, 1063 (1952).
93. Л. Г. Берг, А. В. Николаев, Е. Я. Роде. Термография. Изд-во АН СССР, 1944, стр. 23—25.

Глава VIII

НАХОЖДЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА НА ОСНОВАНИИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕВЫХ ГРУПП

Многие полимерные соединения, вследствие особенностей механизма их образования, содержат на концах макромолекул атомные группировки или отдельные атомы, которые могут быть определены современными химическими или физическими методами. Так, например, большинство полимеров, получаемых путем поликонденсации (за исключением реакции дегидроконденсации углеводородов), могут содержать на концах макромолекул карбоксильные, гидроксильные, аминные, сульфгидрильные и тому подобные группы или атомы хлора, фтора, брома и т. д. Полимеры, получаемые методами полимеризации, на концах молекул могут содержать атомные группировки, являющиеся остатками инициаторов или регуляторов полимеризации, олефиновую связь, атомы металлов и других элементов. Природные соединения могут содержать карбоксильные, аминные, гидроксильные, альдегидные и другие группы.

Несмотря на то, что относительный вес концевых групп или атомов в макромолекуле чрезвычайно мал, при тщательно подобранной методике вполне возможно вычислить среднечисловой молекулярный вес на основании химического анализа концевых групп, если известно число определяемых групп в молекуле.

Для многих сравнительно низкомолекулярных полимеров (с мол. весом до 5000) молекулярный вес может быть вычислен даже на основании данных элементарного анализа. Определение концевых групп обычными химическими и спектральными методами позволяет вычислить среднечисловой мол. вес до $5 \cdot 10^4$, а специальные методы анализа концевых группировок (например, метод меченых атомов) в отдельных случаях позволяют вычислить значение $\overline{M}_n$ до 10^6.

Основным условием для вычисления молекулярного веса на основе анализа концевых групп является точное знание числа определяемых групп в макромолекуле, так как

$$\overline{M}_n = \frac{Э}{n}, \qquad (1)$$

где $\overline{M}_n$ — среднечисловой молекулярный вес; $Э$ — эквивалент концевых групп; n — число концевых групп в каждой макромолекуле.

Обычно принято считать, что пределы применимости метода концевых групп определяются точностью методов химического анализа. Однако основной источник ошибок кроется не в этом, ибо современные методы анализа (метод меченых атомов, спектральные методы, фото-

колориметрические, потенциометрические и кондуктометрические методы) позволяют проводить определения с весьма высокой точностью.

Ошибки и расхождения между приводимыми разными авторами значениями молекулярных весов одного и того же полимера являются следствием невозможности точного определения числа концевых групп в каждой макромолекуле.

Число концевых группировок обычно определяют, исходя из предполагаемого механизма реакции и из допущения, что они не претерпевают изменения в ходе реакции образования полимера, а также при выделении, очистке и фракционировании его. Так, например, принято считать, что при поликонденсации оксикислот или аминокислот (или при полимеризации лактонов и лактамов) полученные полиэфиры и полиамиды обязательно должны содержать на одном конце макромолекулы карбоксильную группу, а на другом — гидроксильную или аминную. Или, например, предполагается, что при полимеризации, инициированной перекисями, каждая молекула содержит два (при рекомбинационном механизме обрыва цепи) или один (при обрыве путем диспропорционирования) остаток молекулы перекиси. Однако такое допущение является весьма грубым, ибо в процессе реакции может происходить потеря или изменение природы концевых групп вследствие их неустойчивости при высокой температуре. Может иметь место также более сложный механизм образования полимера (попутное образование циклических и разветвленных полимеров, передача цепи, наложение различных механизмов обрыва и т. д.). В случае поликонденсации двух бифункциональных соединений (например, дикарбоновой кислоты и гликоля) может иметь место нарушение эквивалентного соотношения компонентов в результате улетучивания одного из реагентов, и, таким образом, в образце полимера каких-то групп может оказаться больше, чем предполагается, исходя из эквимолекулярности соотношения компонентов реакции.

При этом во всех случаях ошибки будут тем бо́льшими, чем больше доля потери активных групп и чем выше коэффициент полимеризации продукта. Возможные ошибки могут быть подсчитаны по формуле

$$\% \text{ ошибок} = q \cdot \frac{\overline{P}}{2}, \qquad (2)$$

где q — потеря или избыток концевых групп в мол. %; $\overline{P}$ — степень полимеризации (или поликонденсации).

В табл. 36 приведены ошибки, вычисленные по формуле (2).

Таблица 36

Процент ошибок при определении молекулярного веса в зависимости от степени полимеризации и потерь или избытка концевых групп

q	Степень полимеризации ($\overline{P}$)							
	10	20	50	100	200	400	1000	2000
0,1	0,5	1,0	2,5	5,0	10,0	20,0	50,0	100,0
0,2	1,0	2,0	5,0	10,0	20,0	40,0	100,0	
0,5	2,5	5,0	12,5	25,0	50,0	100,0		
1,0	5,0	10,0	25,0	50,0	100,0			
2,0	10,0	20,0	50,0	100,0				
4,0	20,0	40,0	100,0					
10,0	50,0	100,0						
20,0	100,0							

Из табл. 36 видно, насколько чувствительными могут оказаться химические методы к потерям или избытку концевых групп.

Потеря всего лишь 1% концевых групп при практически достижимых молекулярных весах (порядка 10^4) может привести к ошибкам порядка 50% при определении концевых групп полимеров.

При синтезе полимеров или при их переработке часто имеет место воздействие на полимер высоких температур, что безусловно может вызвать потерю значительного количества концевых групп [1, 2]. Именно поэтому для определения молекулярного веса полимеров необходимо знать концентрацию различного типа концевых групп и их общее количество в макромолекуле. В отдельных случаях, когда число концевых групп в молекуле не может быть определено, целесообразно лишь прослеживать изменение концентрации концевых групп полимера, не связывая это с изменением молекулярного веса. Так, например, при изучении процессов деструкции полимеров с концевыми группами для понимания механизма реакции очень важно знать, какие типы концевых групп являются более лабильными. При изучении процессов гидролитического расщепления гетероцепных полимеров по повышению концентрации определенного вида концевых групп можно судить о кинетике реакции гидролиза.

При учете основных источников ошибок, правильном подборе методики определения и критической интерпретации результатов химические методы исследования дают верный ответ о величине химических молекул, а не агрегированных частиц. Кроме того, может быть проведен химический анализ полимера, как в твердом состоянии, так и в концентрированных растворах. Этим объясняется большой интерес, проявляемый многими исследователями к химическим методам определения молекулярных весов, что привело к значительному усовершенствованию самих методов анализа, а также к широкому применению физических методов в химическом анализе.

Точность определения молекулярного веса химическими методами можно повысить еще более, применяя микротитрование, катализаторы полимеризации с мечеными атомами, особо чистые мономеры для синтеза полимеров и т. д.

Как было показано в гл. I, среднее значение молекулярного веса, определенное химическим методом, будет зависеть от числа молекул, и, следовательно, это значение должно рассматриваться как среднечисловое значение $\overline{M}_n$, определяемое по формуле

$$\overline{M}_n = \frac{1}{\sum \frac{f_x}{M_x}}. \qquad (3)$$

Поэтому в полимерах, молекулярный вес которых определяется химическими методами, необходимо особенно тщательно учитывать наличие низкомолекулярных примесей, имеющих активные группы (чаще всего воды, спиртов, кислот), или низших полимергомологов данного класса.

Высокомолекулярное вещество, взятое для химического исследования, прежде всего подвергается элементарному количественному анализу с целью выяснения состава структурной единицы. Элементарный анализ в некоторых случаях может дать представление и о величине молекулярного веса низших членов полимергомологического ряда, если близкостоящие члены ряда или их производные значительно отличаются друг от друга по содержанию элементов, как это имеет место для низших полимергомологов. Для иллюстрации можно привести расчетные данные о различии в содержании элементов и формальдегида в полиоксиметиленах различной степени полимеризации (табл. 37).

Таблица 37

Расчетные данные о содержании CH_2O, C и H (в %) в полиоксиметиленах и их производных

Степень полимеризации	Дигидраты			Диметиловые эфиры			Диацетаты		
	CH_2O	C	H	CH_2O	C	H	CH_2O	C	H
10	94,3	37,7	6,92	86,7	41,6	7,57	74,6	41,8	6,47
20	97,1	38,8	6,80	92,9	40,9	7,14	85,5	41,0	6,55
50	98,8	39,5	6,72	97,0	40,4	6,86	93,7	40,5	6,62
100	99,5	39,8	6,69	98,5	40,2	6,76	96,7	40,3	6,64

Как видно из табл. 37, при низших степенях полимеризации для некоторых производных полиоксиметиленов разница в содержании CH_2O, C и H достаточно велика и на основании данных химического анализа можно сделать заключение о средней величине молекулярного веса. Следовательно, определив в продуктах гидролиза формальдегид, можно подсчитать среднюю степень полимеризации $\overline{P}$ соответствующего производного полиоксиметилена по формуле

$$\overline{P} = \frac{mx}{30(100 - x)}, \tag{4}$$

где m — молекулярный вес или H_2O, или CH_3OCH_3, или $CH_3COOCOCH_3$; x — процент CH_2O.

Отсюда

$$\overline{M}_n = \frac{mx}{100 - x} + m. \tag{5}$$

В табл. 38 приведены данные элементарного состава продуктов поликонденсации гексаметилендиамина с дибутиловым эфиром адипиновой кислоты при большом избытке последнего: $C_4H_9O—CO(CH_2)_4CO—[NH(CH_2)_6NH—CO(CH_2)_4CO]_x—OC_4H_9$.

В данном случае по содержанию азота или по содержанию бутанола в продуктах гидролиза можно судить о молекулярном весе продуктов поликонденсации до среднего его значения 10^3.

Таблица 38

Результаты исследования продуктов поликонденсации гексаметилендиамина с дибутиловым эфиром адипиновой кислоты

Число молекул исходных веществ	Число членов в цепи	Мол. вес	Содержание бутанола в продуктах гидролиза, %	Элементарный состав, %		
				C	H	N
3	30	484	30,6	64,41	9,99	5,78
5	44	711	20,8	64,17	9,94	7,88
7	58	937	15,8	64,05	9,90	8,97
9	72	1163	12,7	63,98	9,88	9,64

Ваншейдт с сотр. [3] при определении молекулярного веса продуктов конденсации *п*-крезола и фенола с формальдегидом пользуется данными элементарного и функционального химического анализа (определение C, H и OH-групп). По их данным [3], для продуктов конденсации *п*-крезола с формальдегидом существуют следующие за-

висимости между молекулярным весом, степенью конденсации (P) и процентным содержанием C, H и OH-групп:

$$M = 120\,\overline{P} + 108; \qquad \overline{P} = \frac{M - 108}{120};$$

$$\%\,C = \frac{12\,(8\overline{P} + 7)}{M}; \qquad \%\,C = 80 - \frac{240}{M};$$

$$\%\,H = \frac{17\,(\overline{P} + 1)}{M}; \qquad \%\,H = 6{,}67 - \frac{80}{M};$$

$$\%\,OH = \frac{17\,(\overline{P} + 1)}{M}; \qquad \%\,OH = 14{,}17 + \frac{170}{M}.$$

Для продуктов конденсации фенола с формальдегидом [4] существует следующая зависимость между молекулярным весом и аналитическими данными:

$$M = 120\,\overline{P} + 94; \qquad \%\,C = 80 - \frac{320}{M};$$

$$\overline{P} = \frac{M - 94}{120}; \qquad \%\,H = 6{,}67 + \frac{27}{M};$$

$$\%\,OH = 14{,}7 + \frac{368}{M}.$$

Коршак, Кронгауз, Сладков и др. [5] использовали данные элементарного анализа для вычисления молекулярного веса поликоординационных соединений, образующихся при взаимодействии солей тяжелых металлов с жирноароматическими тетракетонами. Авторы исходили из того положения, что наиболее вероятной структурой полученного соединения можно принять полимерный хелатный комплекс, по концам молекулы которого находятся молекулы тетракетона. Тогда процентное содержание металла (% Me), определяемое анализом, связано со степенью полимеризации ($\overline{P}$) уравнением

$$\%\,Me = \frac{A_{Me} \cdot \overline{P} \cdot 100}{(M_{TK} - 2 + A_{Me}) \cdot \overline{P} + M_{TK} - 1}, \qquad (6)$$

где A_{Me} — атомный вес металла; $\overline{P}$ — степень полимеризации; M_{TK} — молекулярный вес тетракетона.

Молекулярный вес полимера:

$$\overline{M}_n = (M_{TK} - 2 + A_{Me})\overline{P} + M_{TK} - 1. \qquad (7)$$

Так как наиболее распространенным методом определения молекулярных весов на основании химического анализа является определение концевых групп, ниже будут приведены наиболее часто применяемые и зарекомендовавшие себя методы определения различных типов концевых групп в полимерах разных классов.

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАРБОКСИЛЬНЫХ ГРУПП

Определение карбоксильных групп — наиболее часто применяемый метод молекулярной характеристики полиэфиров, полиамидов, а также некоторых природных полимеров. Карбоксильные группы могут быть определены прямым титрованием в присутствии индикаторов, потенциометрическим и кондуктометрическим методами, анализом серебряных или других солей, метилированием диазометаном и последующим определением метоксильных групп и т. д.

Выбор метода определения зависит от многих факторов, связанных, в свою очередь, с химическими и физико-химическими свойствами исследуемого полимера: число, химическая природа и соотношение различных концевых групп в макромолекуле, растворимость полимера, электропроводность сред, в которых проводится потенциометрическое и кондуктометрическое титрование, устойчивость полимера и растворителей к окислению и т. п.

При определении карбоксильных групп полиамидов и полиэфиров необходимо учитывать, что́ имеется на другом конце макромолекулы и каково соотношение концевых групп различных типов. Так, например, в случае полиэфиров, полученных конденсацией дикарбоновых кислот и гликолей, образующийся полимер может состоять из смеси трех типов макромолекул [9]:

$$1)\ H-[-O-R-O-CO-R'-CO-]_n-OH,$$

$$2)\ H-[-O-R-O-CO-R'-CO-]_n-O-R-OH,$$

$$3)\ HO-[-CO-R'-CO-O-R-O-]_n-CO-R'-COOH.$$

Определяемая концентрация тех или иных концевых групп является среднестатистической величиной. В случае точного эквимолекулярного соотношения компонентов и при условии сохранения всех концевых групп в процессе реакции можно было бы принять при расчете, что все молекулы содержат только по одной карбоксильной и по одной гидроксильной группе. Но на практике фактическое количество карбоксильных или гидроксильных групп может составить больше или меньше 50% общего количества активных групп. Отсюда необходимость определения суммы карбоксильных и гидроксильных групп вполне очевидна.

Аналогичные рассуждения справедливы и для полиамидов, полученных путем поликонденсации диаминов с дикарбоновыми кислотами. Однако в случае полиамидов необходимо учитывать еще влияние присутствия аминогрупп на результаты титрования.

В случае полиамидов и полиэфиров, полученных из соответствующих аминокислот и оксикислот, число карбоксильных групп может быть эквивалентно числу аминных или гидроксильных групп, если реакция не сопровождалась разложением или не было добавлено монофункционального мономера с целью стабилизации роста цепи.

Большинство ценных по своим техническим свойствам полиэфиров и полиамидов растворяются без разложения лишь в ограниченном числе растворителей (крезолы, бензиловый спирт, трифторэтанол), в которых можно проводить определение концевых групп.

Многие растворители обладают плохой электропроводностью, а некоторые растворители подвержены химическим изменениям. Поэтому необходимо применять очень точные приборы при потенциометрическом и кондуктометрическом определениях. При определениях концевых групп необходимо также проводить глухой опыт, без полимера, и в получаемые результаты вносить соответствующие поправки.

Ниже приводятся некоторые примеры определения карбоксильных групп для характеристики полимеров различных классов. Эти примеры представляют определенный методический интерес.

Карозерс и Ван-Натта [6] при исследовании полиэфиров этиленгликоля и янтарной кислоты определили содержание карбоксильных групп алкалиметрическим титрованием в присутствии фенолфталеина и последующим анализом натриевых солей. Найденные этим методом молекулярные веса совпали с данными, полученными эбулиоскопическим методом (табл. 39). Авторы показали, что для полиэфиров с неболь-

шим молекулярным весом (порядка до 3000) этот метод вполне пригоден. Более низкие значения молекулярных весов по данным эбулиоскопии могут быть объяснены влиянием следов влаги.

Таблица 39

Сравнительные результаты определения молекулярного веса полиэфира из этиленгликоля и янтарной кислоты различными методами

Т. пл. полиэфира, °С	Титрование	Анализ натриевой соли	Эбулиоскопический метод
73	1020	1030	1070
82	1340	1460	1380
90	1800	2100	1580
98	3400	3700	3110

Эти же авторы применили титрование при исследовании полиэфиров из оксидекановой кислоты. Полученные результаты хорошо совпали с эбулиоскопическими данными.

Штаудингер и Нусс [7] при определении молекулярного веса полиэфира оксиундекановой кислоты нашли, что для более низкомолекулярных продуктов поликонденсации метод титрования дает несколько заниженные результаты по сравнению с результатами криоскопического определения в α-метилнафталине (табл. 40).

Таблица 40

Сравнительные результаты определения молекулярного веса полиэфира из оксиундекановой кислоты

Степень поликонденсации	Титрование	Криоскопический метод
3	580	1150
4	760	1500
7	1230	1820
27	4900	5250

Таблица 41

Молекулярные веса различных фракций полиэфиров, определенные разными методами

Химические методы		Осмотический метод
титрование	по содержанию OCH_3-групп	
17000	16500	19000
8000	7750	10000
—	3900	3500
—	3000	3100

Имеющиеся расхождения, по-видимому, объясняются неточностью криоскопических определений, так как применялись высококонцентрированные растворы. Как было указано в гл. VII, достоверными при криоскопических определениях являются данные, полученные путем экстраполяции значений $\Delta T/c$ к бесконечному разбавлению.

Штаудингером было проведено также определение молекулярного веса более высокомолекулярных полиэфиров по их карбоксильным группам (титрованием и метилированием) и получены результаты, близкие к осмометрическим данным (табл. 41).

Замятиной и Коршаком [8] были проведены определения молекулярных весов полиамидов по концевым карбоксильным и аминным группам. Согласно их исследованиям, такие определения проводят следующим образом.

Полиамид переосаждают спиртом из крезола для получения мелкодиспергированного порошка. 0,3—0,5 *г* порошка полиамида обрабатывают 0,01 *N* раствором едкого натра. Расход щелочи на нейтрализацию карбоксильных групп определяют обратным титрованием

непрореагировавшей щелочи соляной кислотой, после отделения твердого полиамида.

Точно таким же образом, т. е. обработкой 0,01 N раствором серной кислоты и обратным титрованием непрореагировавшей кислоты, определяют расход кислоты на нейтрализацию аминогрупп. Молекулярный вес вычисляют на основании суммарного количества аминных и карбоксильных групп по формуле

$$\overline{M}_n = \frac{200\,000}{а + б}, \qquad (8)$$

где $а$ — число миллилитров 0,01 N раствора щелочи на 1 *г* полиамида; $б$ — число миллилитров 0,01 N раствора кислоты на 1 *г* полиамида.

Порядок величин молекулярных весов, найденных таким методом, близок к вискозиметрическим и осмометрическим данным.

В работе [9] определение карбоксильных групп полиэфиров алкалиметрическим титрованием было использовано при исследовании кинетики реакции полиэтерификации. Криоскопический и вискозиметрический методы, а также контроль степени завершенности реакции по количеству выделяющейся воды давали близко совпадающие результаты.

Около 0,2 *г* полиэфира растворяли в 5 *мл* смеси хлороформа и метанола, взятых в соотношении 1 : 1. Титрование производили 1/50 N раствором едкого натра в 60%-ном водном метаноле в присутствии фенолфталеина. Титр щелочи устанавливали по органической кислоте, близкой по строению и молекулярному весу к кислоте, являющейся компонентом исследуемого полиэфира. Полагая, что каждая молекула содержит только одну карбоксильную группу, молекулярный вес подсчитывали по формуле

$$\overline{M}_n = \frac{5000 \cdot а}{б \cdot k}, \qquad (9)$$

где $а$ — навеска полиэфира в граммах; $б$ — расход щелочи в миллилитрах; k — поправка на титр щелочи.

Если одновременно проводилось определение гидроксильной группы, то молекулярный вес подсчитывался по суммарному расходу реагентов на титрование карбоксильных групп и на определение гидроксильных групп.

$$\overline{M}_n = \frac{100\,000}{(а + б)}, \qquad (10)$$

где $(а+б)$ — суммарный расход реагентов одинаковой нормальности на 1 *г* полиэфира.

Штаудингер и Шнель [10] для определения молекулярного веса поликапронамида предлагают использовать алкалиметрическое титрование концевых карбоксильных групп.

Определение проводят в концентрированных растворах полиамида в смеси β-фенилэтилового спирта и пропанола с водой; в качестве индикатора применяют смесь фенолфталеина и тимолового синего и изменение окраски наблюдают колориметрически. Для контроля полученных данных полимер обрабатывают диазометаном и полученные метоксильные (концевые) группы определяют по Цейзелю.

Средние молекулярные веса поликапронамида, вычисленные на основании определения карбоксильных ($\overline{M}_{COOH}$) и метоксильных ($\overline{M}_{OCH_3}$) групп, приведены в табл. 42.

Тайлор [11] для определения карбоксильных групп полигексаметиленадипинамида (найлон-66) растворял его в бензиловом спирте при 175° С и проводил при этой температуре алкалиметрическое титрование в присутствии фенолфталеина. Полученные при этих условиях результаты вызывают сомнение, так как полиамиды при высоких температурах подвержены гидролизу, а бензиловый спирт окисляется с большой легкостью.

Таблица 42

Средние молекулярные веса поликапронамида, вычисленные на основании определения COOH- и OCH_3-групп

% COOH	$\overline{M}_{COOH}$	% OCH_3	$\overline{M}_{OCH_3}$
2,65	1700	1,83	1690
2,65	1700	1,72	1800
1,73	2600	1,24	2500
1,73	2600	1,15	2700
1,12	4000	0,89	3500
0,86	5200	0,65	4800
0,61	7400	0,38	8200
0,47	9600	0,32	9700
0,42	10700	0,31	10000
0,41	11000	0,27	11500
0,30	15000	0,21	14800

Вайман, Покровский и Фролов [12] предлагают следующую методику определения карбоксильных групп в полиамидах.

3 *г* полиамида растворяют в 12 *мл* 85—90%-ного водного фенола и медленно осаждают 4 *мл* метанола. Полученную суспензию разбавляют водой до 200—250 *мл* при перемешивании, фильтруют через стеклянный фильтр № 2 и промывают горячей водой для освобождения от фенола и спирта. (В случае волокна после освобождения от замасливателя можно и не переосаждать.) Осадок переносят в мерную колбу на 200 *мл*, добавляют 50 *мл* 35%-ного формальдегида (для связывания аминогрупп), нейтрализуют 0,1 *N* раствором едкого натра по фенолфталеину и выдерживают определенное время (40—60 мин. для переосажденного полиамида и 75—90 мин. для волокна). Затем добавляют 20 *мл* 0,025 *N* раствора едкого натра, перемешивают, выдерживают в течение 15 мин., доливают водой до метки и добавляют еще некоторое количество воды, по объему равное объему взятого полиамида (в данном случае $\frac{3}{1,14}=2,66$ *мл*).

После перемешивания смесь фильтруют через фильтр № 2 и 50 *мл* фильтрата титруют 0,05 *N* раствором соляной кислоты в присутствии фенолфталеина. Параллельно ставят и титруют холостую пробу с 50 *мл* водного раствора формальдегида, 20 *мл* 0,025 *N* раствора едкого натра и т. д. Молекулярный вес вычисляют по формуле

$$\overline{M}_n = \frac{1}{A}, \qquad (11)$$

где A — количество карбоксильных групп в молях на 1 *г* полиамида.

Найденные величины ($A = 4 \div 7$ *моль/г*$\cdot 10^5$; $\overline{M}_n = 20$—13 тыс.) совпадают с вискозиметрическими данными.

По методу Поля [13], для определения карбоксильных групп полиэтилентерефталат растворяют в горячем бензиловом спирте, раствор быстро выливают при перемешивании в хлороформ и смесь титруют бензилатом натрия в присутствии фенолового красного. Эту же методику успешно применял Коникс [14].

Некоторые исследователи [15] для избежания гидролиза полиэфиров при титровании карбоксильных групп рекомендуют, как правило, пользоваться раствором алкоголята натрия в этаноле.

Бацер [15] на большом числе полиэфиров провел сравнительную оценку среднечисловых значений молекулярных весов, найденных раз-

личными методами. Исследуя полиэфиры, полученные при поликонденсации эквимолекулярных количеств дикарбоновых кислот с гликолями, он полагал, что на одном конце цепи находится карбоксильная, на другом — гидроксильная группа.

В табл. 43 приводятся среднечисловые молекулярные веса полиэфиров, вычисленные на основании определения карбоксильных и гидроксильных групп, а также найденные осмометрически.

Таблица 43

Среднечисловые молекулярные веса полиэфиров, определенные разными методами

Полиэфир	Из определения карбоксильных групп		Из определения гидроксильных групп (ацетилирование)	Осмотический метод
	прямое титрование	через метоксильные группы		
Полидекаметиленадипинат	20 000	23 000	19 500	—
Полигексаметиленсебацинат	15 000	14 000	18 500	—
»	31 000	23 700	20 500	26 500
Полигексаметиленсукцинат	—	20 700	19 500	22 000
»	38 000	36 500	44 000	42 000

Как видно из табл. 43, совпадение результатов вполне удовлетворительное.

Шнель [16] для определения карбоксильных групп поликапронамида брал многокомпонентный растворитель, состоящий из эвтектической смеси β-фенилэтилового спирта, пропанола и воды. При этом легко титрующийся перенасыщенный раствор или суспензия образуется при выливании горячего раствора полиамида в β-фенилэтиловом спирте в смесь пропанол — вода. Титрование проводилось водным раствором едкого кали в присутствии смешанного индикатора фенолфталеин — тимоловый синий (6 : 1). Конечная точка титрования определялась фотоколориметрически, что позволяло получать воспроизводимые результаты.

Для определения молекулярного веса целлюлозы был применен метод определения карбоксильных групп путем кондуктометрического титрования электродиализованных препаратов [17]. Для препаратов целлюлозы различного происхождения было получено одно и то же содержание карбоксильных групп (0,28%), что соответствовало мол. весу около 16 000.

Последние данные вызывают сомнение как вследствие отсутствия разницы в молекулярном весе различных препаратов, так и вследствие того, что наличие карбоксильных групп на концах цепи целлюлозы никем не доказано с полной достоверностью. Шорыгин [18] вполне справедливо считал, что одинаковое содержание карбоксильных групп в целлюлозе различного происхождения скорее указывает на возможность вхождения в цепь целлюлозы остатков глюкуроновой кислоты. Необходимо отметить, что это как раз такой случай, когда химик, не зная сколько «концевых» групп входит в молекулу, делает ошибочный вывод, принимая эквивалент нейтрализации за молекулярный вес.

Определение молекулярного веса по карбоксильным группам может быть произведено также путем анализа серебряных, титановых, бариевых и других солей, как это принято при исследовании жирных кислот. Если каждая молекула содержит только одну карбоксильную группу, вычисление молекулярного веса проводится по формуле

$$\overline{M}_n = \frac{ax}{y}, \qquad (12)$$

где a — грамм-эквивалент металла; x — содержание органического остатка в процентах; y — содержание металла в процентах.

Приведенные выше примеры показывают, что определение карбоксильных групп при несомненном доказательстве их присутствия на одном или обоих концах цепи может дать удовлетворительные результаты в довольно широком интервале молекулярного веса. При этом, безусловно, должна быть учтена функциональная группа, находящаяся на другом конце цепи макромолекулы, если она имеется. Молекулярный вес может быть подсчитан лишь на основании точного знания числа определяемых функциональных групп на обоих концах макромолекулы.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ АМИНОГРУПП ИЛИ СОВМЕСТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АМИННЫХ И КАРБОКСИЛЬНЫХ ГРУПП

Свободные аминогруппы могут быть определены ацетилированием или титрованием. Методика ацетилирования хорошо разработана применительно к эфирам аминокислот [19]. Применение этой методики ограничено, с одной стороны, тем, что не все высокомолекулярные соединения, содержащие аминогруппы на концах цепи, могут быть ацетилированы вследствие того, что они не растворимы в пиридине или других, применяемых для этой цели растворителях. С другой стороны, определению аминогруппы этим методом мешает наличие гидроксильных групп.

Определение аминогрупп по методу Ван-Слейка [20] применялось при исследовании полиамидов [21]. В качестве растворителя использовался 70%-ный раствор хлоральгидрата, а диазотирующая смесь состояла из 49% хлоральгидрата, 21% воды и 30% нитрита калия. Однако при этом не удалось получить сходящихся результатов и при вычислении молекулярного веса полиамидов было использовано среднее значение из 16 определений. Поэтому этот путь определения аминогрупп в полиамидах требует дополнительной проверки.

В работе [22] для определения аминогрупп в полиамидах проводилось титрование растворов полиамида в *м*-крезоле в присутствии крезолового красного. Для титрования применялся 0,1 *N* раствор *п*-крезолсульфокислоты в смеси хлороформа и *м*-крезола, взятых в соотношении 1 : 1.

Тайлор [11] при исследовании полиамидов определял концевые карбоксильные и аминные группы микротитрованием. При этом аминогруппы определялись кондуктометрическим титрованием соляной кислотой в смеси фенола с этанолом.

Штаудингер и Шнель [10] с целью определения концевых аминогрупп в поликапронамиде проводили реакцию получения полиамида в присутствии разных количеств хлорбензойной или иодбензойной кислоты и в полученном полимере определяли содержание галоида[1]. (Параллельно определяли карбоксильные группы.)

Вычисленные величины средних молекулярных весов по аминным и карбоксильным группам приводятся в табл. 44. Для сравнения в последней графе таблицы приведены средневязкостные значения молекулярных весов тех же образцов, вычисленные по формуле $Z_\eta = 1{,}2 \cdot 10^{-4}\, M$ из вязкости растворов в *м*-крезоле.

---

[1] Как известно, при введении в реакционную среду избытка какого-либо из реагирующих компонентов можно добиться регулирования молекулярного веса образующегося полиэфира или полиамида [23]. В данном случае можно было ожидать остановку роста цепи полиамида за счет блокирования концевых аминогрупп с образованием ацильных производных типа

$$Br-C_6H_4-CO-NH-R-CO-\cdots-NH-R-COOH\,.$$

Таблица 44

Сравнительные величины молекулярных весов поликапронамида

Добавка кислоты, *моль/моль* лактама	$\overline{M}_{гал}$	$\overline{M}_{COOH}$	$\overline{M}_{OCH_3}$	$\overline{M}_v$
Иодбензойная кислота				
0,2	1330	1700	1690	1750
0,1	2000	2600	2500	2530
0,04	4100	4000	3500	3700
0,02	8200	7400	8200	7300
0,013	10300	10700	10000	9800
0,01	14400	11000	11500	10300
Хлорбензойная кислота				
0,2	1500	1700	1800	1800
0,1	2500	2600	2700	2750
0,04	4900	5200	4800	4950
0,02	11000	9600	9700	9850
0,013	11400	10700	—	11200
0,007	18000	15000	14800	15350

Уолц [24] предложил следующую методику кондуктометрического определения аминогрупп в полигексаметиленадипинамиде (найлон-66).

2,0 *г* высушенного полигексаметиленадипинамида растворяют в 50 *мл* очищенного поташом фенола. При слабом встряхивании добавляют 25 *мл* 95%-ного этанола и 25 *мл* воды, и при медленном перемешивании раствор титруют кондуктометрически 0,1 *N* раствором соляной кислоты (из микробюретки). В качестве электродов используют платиновые пластинки величиной 3 *см*^{3}, отстоящие друг от друга на 1 *см*. Сопротивление измеряют подходящим мостиком после добавления каждых 0,2 *мл* кислоты (особенно в интервалах pH, близких к точке перехода).

Результаты титрования откладывают на график $\frac{1}{R}$ — миллилитры титрующего раствора. Точки пересечения двух прямых принимают за точки перехода.

При попытке применять в качестве растворителя горячий (175°C) бензиловый спирт авторы нашли, что он окисляется с большой скоростью — до 0,005—0,02 *мэкв*/100 *мл · час*, что полностью перекрывает обычное число титрующихся групп в полиамиде. На холоду же бензиловый спирт не растворяет найлон-66.

Попытка применить потенциометрическое титрование в фенольных растворах для определения аминных и карбоксильных групп не дала воспроизводимых результатов. Сам фенол требует значительного расхода щелочи, и часто поправки на кислотность растворителя вызывают большие ошибки в определении.

Для спирторастворимых смешанных полиамидов, например полиамида из 40 ч. соли гексаметилендиамина и адипиновой кислоты (соли АГ), 30 ч. соли гексаметилендиамина и себациновой кислоты (соли СГ) и 6 ч. капролактама, рекомендуется следующая методика определения карбоксильных и аминных групп.

2,0 *г* полиамида растворяют в 100 *мл* 72%-ного водного этанола при кипячении с обратным холодильником. Смесь охлаждают до комнатной температуры и титруют потенциометрически 0,1 *N* раствором едкого натра (карбоксильные группы) или соляной кислоты (аминогруппы) из микробюретки, при медленном перемешивании.

Существенно, чтобы концентрация спирта выдерживалась точно, так как ход потенциометрических кривых может иметь различный характер в зависимости от количества воды. Для контроля обязательно нужно титровать один растворитель без навески.

Типичная кривая потенциометрического титрования аминных и карбоксильных групп полиамида приведена на рис. 189.

Ван Ю-хуай и др. [25] проводили сравнительную оценку различных методов определения концевых карбоксильных и аминных групп в поликапронамиде и значительно усовершенствовали эти методы.

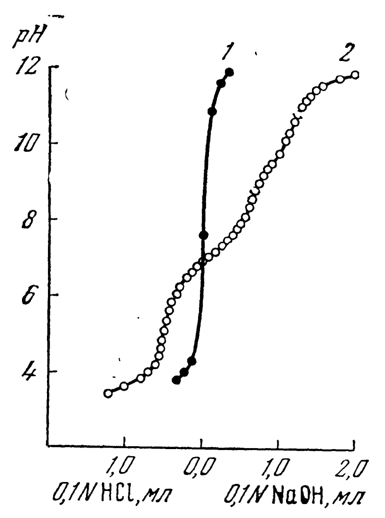


Рис. 189. Типичная кривая потенциометрического титрования аминных и карбоксильных групп полиамида

1 — глухой опыт; 2 — кривая для образца полиамида

По предлагаемой методике, навеску поликапронамида растворяют при нагревании до 135° С в бензиловом спирте и после охлаждения до 60° С выливают в смесь метанол — вода (2 : 1). Полученный таким путем раствор не мутнеет в течение 1—2 час. Для кондуктометрического или потенциометрического титрования аминных и карбоксильных групп пользуются одним и тем же раствором, титруя вначале аминогруппы метанол-водным (2 : 1) раствором соляной кислоты, затем карбоксильные группы метанольным раствором едкого натра.

Типичная кривая кондуктометрического титрования поликапронамида показана на рис. 190, где точка *а* соответствует количеству аминогрупп, отрезок *а—б* отражает избыток кислоты, отрезок *б—в* — нейтрализацию избытка кислоты, отрезок *в—д* — количество карбоксильных групп. Для связывания аминогрупп при титровании карбоксильных групп на участке *в — д* прибавляется формалин (не содержащий муравьиной кислоты), что нашло отражение в точке *г*.

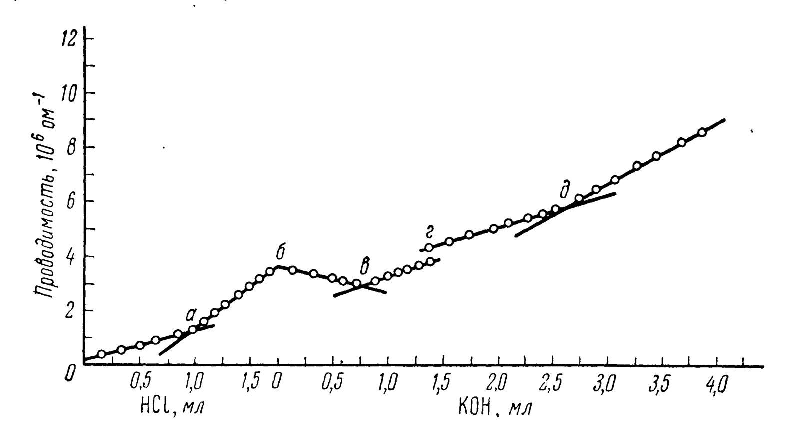


Рис. 190. Кривая кондуктометрического титрования поликапронамида

На рис. 191 приведены кривые потенциометрического титрования того же образца поликапронамида и для сравнения слева дана кривая титрования β-аминопропионовой кислоты (модельный образец). Как видно из правой кривой, при добавке формальдегида pH несколько понижается за счет кислотности формалина, но характер кривой титро-

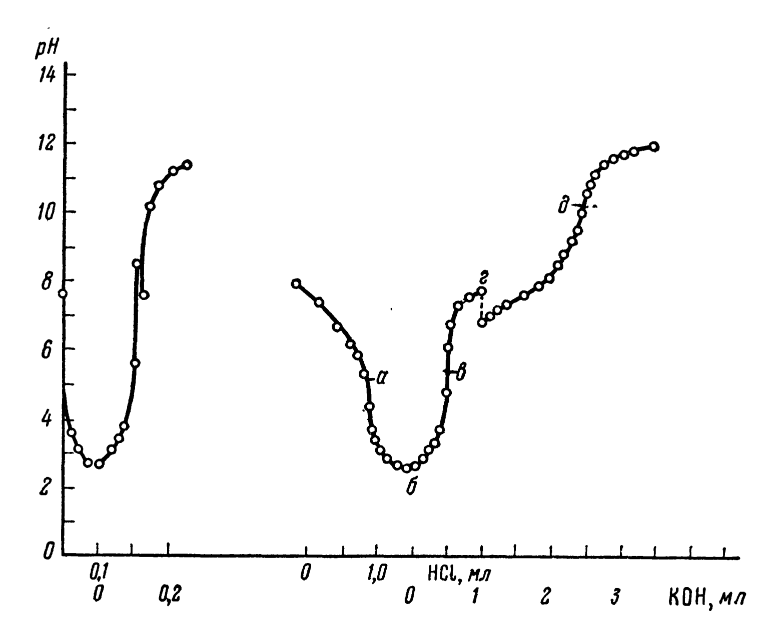


Рис. 191. Кривые потенциометрического титрования поликапронамида

Буквенные обозначения те же, что и на рис. 190

вания не меняется. Сравнительные величины среднечислового молекулярного веса поликапронамида по определению аминных и карбоксильных групп различными методами приведены в табл. 45.

Таблица 45

Среднечисловой молекулярный вес поликапронамида, найденный разными химическими методами

№ образца	Кондуктометрический		Потенциометрический		Титрование с индикатором*	
	по карбоксильным группам	по аминогруппам	по карбоксильным группам	по аминогруппам	по карбоксильным группам	по аминогруппам
1	2780	2990	2860	2990	2640	3080
2	8760	12900	8520	12700	8120	13000
β-Аминопропионовая кислота (мол. вес 89,1)	86,7	88,5	86,8	88,7	—	—

* Применялся смешанный индикатор фенолфталеин — тимоловый синий (6:1).

Мягков и Пакшвер [26] предложили улучшенную методику определения концевых групп поликапронамида обратным титрованием.

1. Навеску переосажденного мелкого порошка полиамида вносят в 20 *мл* 0,025 *N* раствора соляной кислоты, содержащего 0,5 *М* раствор хлористого натрия или калия, и разбавляют водой до 200 *мл*. Смесь встряхивают в течение 20 мин. и фильтруют; фильтрат титруют раствором едкого натра в присутствии метилового красного.

2. Навеску полимера вносят в смесь растворителей из 100 *мл* насыщенного раствора хлористого калия или натрия и 20 *мл* 0,025 *N* раствора едкого кали, разбавляют водой до 200 *мл*. Раствор фильтруют. Фильтрат титруют раствором соляной кислоты.

Определение карбоксильных и аминных групп в полиамидах титрованием в присутствии индикаторов или потенциометрическим и кондуктометрическим методами применялось при изучении химических превращений полиамидов различных типов [2, 27]. При этом в зависимости от поставленной задачи определялись или эквиваленты нейтрализации аминных или карбоксильных групп, или вычислялись молекулярные веса.

Эквиваленты вычислялись по формуле

$$Э = \frac{a}{б N}, \qquad (13)$$

где a — навеска полиамида в миллиграммах; $б$ — расход щелочи в миллилитрах; N — нормальность кислоты или щелочи.

Молекулярный вес может быть вычислен по аналогичной формуле

$$\overline{M}_n = \frac{2a}{бN_1 + вN_2}, \qquad (14)$$

где $б$ — расход кислоты в миллилитрах; N_1 — нормальность кислоты; $в$ — расход щелочи в миллилитрах; N_2 — нормальность щелочи.

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГИДРОКСИЛЬНЫХ ГРУПП

Определение гидроксильных групп широко применяется при исследовании полиэфиров, полимерных окисей, полимерных углеводов и других классов соединений, содержащих на концах макромолекулы гидроксил или группы, легко переводимые в гидроксил.

Гидроксильная группа легко определяется самыми различными методами: ацетилированием и омылением ацетильных производных; метилированием различными агентами и последующим определением метоксилов по Цейзелю; по реакции взаимодействия с фенилизоцианатами и их производными; ацилированием галоидоангидридами с «меченым» галоидом и последующим определением галоида; по интенсивности полос поглощения гидроксила в инфракрасной области спектра; сульфохлорированием и многими другими аналитическими методами. Применяя методы определения гидроксильных групп, необходимо обращать внимание на абсолютное исключение примеси воды в полимере, растворителях и реагентах, а также защищать систему от попадания влаги из воздуха. Необходимо также учитывать наличие других активных групп со сходной реакционноспособностью, например аминогрупп.

Штаудингер [28] при исследовании полиоксиметиленов, наряду с определением процентного содержания формальдегида в продуктах гидролиза, пользовался также определением концевых гидроксилов. Метод заключается в метилировании дегидратной формы полиоксиметиленов, которая затем подвергается гидролизу 0,5 N раствором соляной кислоты, формальдегид связывается антраниловокислым натрием и отогнанный метанол определяется титрованием раствором перманганата калия. Точность метода $\pm 0{,}2\%$.

Полученные результаты для продуктов с мол. весом 200—3000 совпадают с криоскопическими данными.

В ряде работ Карозерса по исследованию полиэфиров использовался метод, основанный на получении эфиров n-бромбензойной кислоты с последующим определением брома [29].

Грилль и Нейе [30] установили молекулярные веса узких фракций полиэтилентерефталата путем количественного определения брома в об-

разцах, гидроксильные группы которых были этерифицированы бромацетилбромидом в мягких условиях.

Согласно предлагаемой методике, 0,6 *г* фракционированного полиэтилентерефталата, 2 *мл* нитробензола, 0,5 *мл* бромацетилбромида нагревают в колбочке на масляной бане в течение 30 мин. при 70° С. После охлаждения массу выливают в эфир, осадок отфильтровывают и многократно промывают его эфиром, высушивают при 75° С, растирают в порошок и дополнительно экстрагируют эфиром в аппарате Сокслетта в течение 4 час. и снова высушивают. Бром определяют обычным методом. Молекулярный вес вычисляют по формуле

$$\overline{M}_n = \frac{160 \cdot 100}{\% \, \text{Br}} - 242. \qquad (15)$$

Сравнительные величины найденных молекулярных весов приведены в табл. 46.

Таблица 46

Молекулярные веса фракций полиэтилентерефталата, найденные химическим и вискозиметрическим методами

№ фракции	Содержание брома, %	$\overline{M}_n$	[η]	M_v*
1	2,78	5 500	0,18	6 300
2	1,67	9 350	0,27	9 900
3	1,0	15 800	0,37	14 400
4	0,9	17 500	0,43	17 100
5	0,9	17 500	0,44	17 400

* M_v вычислен по уравнению $[\eta] = 0{,}9 \cdot 10^{-4} M^{0,87}$.

Этими же авторами молекулярные веса узких фракций полиэтилентерефталата были определены путем элементарного анализа на азот высокомолекулярных полиэфироуретанов, полученных при взаимодействии полиэфиров с фенилизоцианатом. Определение проводят по следующей методике.

0,6 *г* полиэтилентерефталата, 2 *мл* нитробензола, 0,5 *мл* фенилизоцианата нагревают при 155° С в течение 30 мин. в пробирке, снабженной насадкой с хлористым кальцием для полного исключения возможности попадания воды. После охлаждения реакционную массу разбавляют эфиром и выделившийся осадок отфильтровывают и промывают эфиром на специальной воронке, исключающей попадание влаги из воздуха. После высушивания при 75° С, измельчения и 4-часовой экстракции эфиром в аппарате Сокслетта продукт высушивают в вакуум-сушилке в течение 5 час. и определяют азот по Кьельдалю. Молекулярный вес вычисляют по формуле

$$\overline{M}_n = \frac{28 \cdot 100}{\% \, \text{N}} - 238. \qquad (16)$$

Таблица 47

Сравнительные величины молекулярных весов полиэтилентерефталата

№ фракции	Содержание азота, %	$\overline{M}_n$	[η]	$\overline{M}_v$
1	0,32	8 500	0,22	8 000
2	0,32	8 500	0,24	8 800
3	0,22	12 300	0,35	13 500
4	0,16	17 000	0,39	15 200
5	0,15	18 000	0,45	18 000
6	0,12	23 300	0,56	23 200

В табл. 47 приводятся сравнительные величины молекулярных весов для различных фракций полиэтилентерефталата.

Как видно из табл. 46 и 47, оба метода, примененные для определения концевых гидроксильных групп, дают вполне сравнимые результаты.

Более совершенным вариантом последней методики является гидролиз фенилуретанов разбавленной серной кислотой [31]. Полученный

при гидролизе анилин диазотируется и подвергается сочетанию с α-нафтилэтилендиамином. Продукт сочетания окрашен в фиолетово-красный цвет, имеет пик поглощения 550—555 *mμ* и может быть определен колориметрически. Такая методика обладает большой точностью и позволяет определять эквивалент гидроксильных групп до 10^5. Однако применение ее затрудняется в присутствии карбоксильных групп. Этот метод особенно может быть рекомендован при изучении полимерных окисей.

Юберрайтер и Гетце [32] для определения гидроксильных групп полиэтилентерефталата применили хлорацетилирование в мягких условиях, с последующим определением содержания хлора микрометодом путем сплавления хлорацетилированного образца с перекисью натрия в бомбе и потенциометрическим титрованием отщепившегося хлора. Ошибки при этом составляли не более 1%.

Хлорацетилирование. 0,5 *г* полиэтилентерефталата растворяют в 5 *мл* диметилформамида или *о*-нитрофенола при 140°С и после охлаждения до 90° С обрабатывают монохлорацетилхлоридом в колбочке, снабженной хлоркальциевой трубкой. Смесь оставляют на 48 час. при комнатной температуре или нагревают на масляной бане при 90° С в течение 30 мин. Затем перемешивая смесь выливают в эфир, осадок многократно промывают при кипячении метанолом и высушивают в течение 12 час. при 110° С.

Определение хлора. 100—200 *мг* хлорацетилированного полиэфира помещают в бомбу Вюрцшмидта, добавляют 4 капли этиленгликоля и 2—3 *г* перекиси натрия. Бомбу нагревают непродолжительное время на слабом газовом пламени. Реакция сопровождается потрескиванием. Продукты реакции растворяют в 50 *мл* дистиллированной воды, раствор подкисляют серной кислотой и кипячением освобождают от перекиси водорода и разбавляют в мерной колбе до 250 *мл*. Титрование производят потенциометрически 0,1 *N* раствором азотнокислого серебра, приливаемым из микробюретки. Молекулярный вес вычисляют по формуле

$$\overline{M}_n = \frac{71 \cdot 100}{\% \text{ Cl}} - 153. \quad (17)$$

Данный метод проверен на модельных соединениях: *бис*-диэтиленгликолевом эфире ($M=254{,}2$) и димерном этиленгликольтерефталате ($M=446{,}4$).

Для определения гидроксильных групп было предложено также использование меченых атомов, что позволяет определить эквивалент гидроксильных групп до 10^6. Так, например, при взаимодействии полиэфиров с толуолсульфохлоридом, содержащим изотоп S^{35}, образующиеся концевые сульфоэфирные группы будут содержать меченые атомы S^{35}, концентрация которых после омыления может быть определена счетчиком бета-излучений [33]. Эта методика представляет большой интерес для исследования полиоксиметилена и полиоксиэтилена с высоким молекулярным весом, которые нашли в настоящее время промышленное применение.

При определении молекулярного веса олигомерных полиоксиметиленов был использован метод, основанный на получении диацетильных производных с последующим определением формальдегида и уксусной кислоты в продуктах гидролиза.

Метод ацетилирования применялся также при исследовании полиэфиров, полученных поликонденсацией дикарбоновых кислот и гликолей или поликонденсацией оксикислот [34, 7].

Молекулярные веса, вычисленные из содержания ацетильных групп, сопоставлялись с данными, вычисленными по содержанию метоксиль-

ных групп в продуктах метилирования диазометаном, или с данными по титрованию спиртовой щелочью для тех же образцов. Для продуктов с мол. весом до 5000 эти данные совпадают.

Для более высокомолекулярных полиэфиров было найдено, что содержание карбоксильных групп ниже, чем гидроксильных (табл. 48).

Таблица 48

Среднечисловые молекулярные веса полиэфиров, найденные по содержанию гидроксильных и карбоксильных групп

Молекулярный вес, определенный по содержанию OCH_3	Процент ацетильных групп		Молекулярный вес, определенный по содержанию ацетильных групп
	найдено	вычислено из содержания OCH_3-групп	
8 000	0,81	0,54	5 300
16 000	0,49	0,34	8 300
21 400	0,44	0,20	9 800
32 000	0,36	0,13	12 000

Вычисление молекулярного веса на основании определения ацетильных, метоксильных и иных функциональных групп производится по формуле

$$\overline{M}_n = \frac{m\,(100 - y)}{y}, \qquad (18)$$

где m — молекулярный вес ацетила, метоксила и т. д.; y — процентное содержание этих групп во взятом для анализа веществе.

Для определения гидроксильных групп полиэтилентерефталата был предложен метод [35], включающий: 1) бензоилирование OH-групп избытком хлористого бензоила в присутствии хинолина и нитробензола, 2) выделение и омыление бензоилированного продукта, 3) спектрофотометрическое определение бензойной кислоты.

250 *мг* полимера растворяют в 6 *мл* нитробензола, куда добавляют при полном исключении воды 2,5 *мл* хинолина и 1 *мл* хлористого бензоила; смесь выдерживают в течение 10 мин. при 135°С при непрерывном перемешивании ее магнитной мешалкой. После охлаждения бензоилированный полимер осаждают 75 *мл* 75%-ного метанола при 0° С. Осадок отфильтровывают, четырежды промывают (по 30 *мл*) 75%-ным метанолом и омыляют нагреванием в течение 1 часа с 500 *мг* едкого кали, 3 *мл* воды и 12 *мл* гликоля при 125° С. После удаления следов нитробензола путем встряхивания с эфиром щелочной раствор подкисляют 8,5 *мл* 1 *N* раствора серной кислоты при быстром перемешивании. Для избежания смешения бензойной кислоты с аморфной терефталевой кислотой добавляют 30 *мл* эфира.

Затем бензойную кислоту экстрагируют эфиром в течение 1 часа, экстракт упаривают досуха и бензойную кислоту растворяют при 75° С в 75 *мл* воды. При охлаждении выпадает небольшое количество захваченной бензойной кислоты, которая отделяется. Отбирают определенную часть фильтрата, смешивают с 10 *мл* 1 *N* серной кислоты и разбавляют до 100 *мл* водой.

Поглощение полученного раствора в области 273 и 295 $m\mu$ сравнивают с поглощением 0,1 *N* раствора серной кислоты. Небольшое поглощение при 295 $m\mu$ обусловлено наличием следов терефталевой кислоты. Из общего поглощения при 273 $m\mu$ вычитают ту часть, которая равна поглощению при 295 $m\mu$; остаток будет соответствовать количеству бензойной кислоты, следовательно — концентрации концевых гидроксильных групп. Полученные данные совпадают с результатами других методов.

Для определения гидроксильных и карбоксильных групп полиэтилентерефталата применялась [36] следующая методика, позволяющая получить воспроизводимые результаты для полимеров с мол. весом до 30 000 (с ошибками в пределах ±3%), согласно которой суммарная

концентрация гидроксильных и карбоксильных групп определялась путем измерения дейтерообмена. Для этого навеска абсолютно сухого полимера нагревалась при 80°С с небольшим количеством тяжелой воды до установления равновесия обмена и выделяющаяся при этом вода вместе с не вступившей в обмен тяжелой водой собиралась в пробирке, сообщающейся с реакционным сосудом и охлаждаемой до —80° С. Определяя плотность этой воды с точностью до четвертого знака (в градиентных трубках), находят число обмененных атомов водорода и далее производят расчет концентрации концевых групп по схеме:

Число дейтерированных групп = приросту числа Н-атомов в вымороженной воде

$$\frac{\text{Число дейтерированных групп}}{\text{Число всех групп}} = \left.\frac{\text{Число атомов D}}{\text{Число атомов D+H}}\right\} \text{в вымороженной воде}$$

$$\text{Содержание D в воде} = K_{\text{обм}}(\rho - \rho_{H_2O}),$$

где ρ — плотность воды, содержащей D; ρ_{H_2O} — плотность чистой воды.

$$\text{Суммарная концентрация групп} = \frac{2n(\rho_0 - \rho)}{m(\rho - \rho_{H_2O})} \cdot 10^6 \text{ мэкв/кг},$$

где n — число молей тяжелой воды плотностью ρ_0; m — навеска полимера в граммах.

Если полиэтилентерефталат был получен из диметилтерефталата, то в отдельной пробе определяют метильные группы путем омыления и колориметрического титрования отогнанного метанола хромотроповой кислотой.

Для определения гидроксильных групп полиэфиров [9, 34] 0,05—0,1 *г* полиэфира растворяют в свежеперегнанном пиридине, куда добавляют десятикратный избыток равных количеств уксусного ангидрида и пиридина. Смесь оставляют на 48 час. при комнатной температуре, затем выливают в ледяную воду. Выпавшее ацетильное производное отделяют на воронке, тщательно промывают водой до полного удаления уксусной кислоты и высушивают до постоянного веса. Высушенное ацетильное производное помещают в прибор, изображенный на рис. 192, и омыляют спиртовой щелью на кипящей водяной бане.

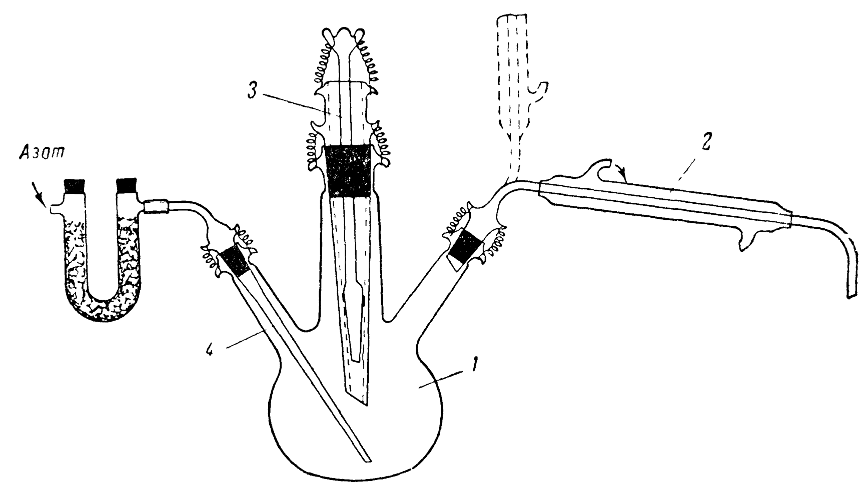


Рис. 192. Прибор для определения гидроксильных групп ацетилированием

Прибор для омыления представляет собой круглодонную колбу *1* с холодильником *2* на шлифу, который может быть использован вначале как обратный, а затем как прямой. Колбочку закрывают пришлифованной пробкой *3* с водяным затвором для улавливания паров уксусной кислоты. Все части прибора изготовляют из стекла пирекс, а холодильник — желательно с кварцевым сердечником.

После нагревания в течение 3 час. смесь подкисляют серной кислотой, уксусную кислоту отгоняют и титруют 0,01 *N* раствором едкого натра.

Для того чтобы избежать окисления, метиловый спирт, употребляемый для приготовления щелочного раствора, перегоняют в атмосфере азота. Процесс омыления ведут также в токе очищенного от кислорода азота, подаваемого через барботер *4*.

Молекулярный вес подсчитывают по формуле (18).

Метод определения гидроксильных групп по Верлею [37], как и предыдущий, основан на реакции спиртов (фенолов) с ангидридами органических кислот, идущей с количественным выходом в присутствии пиридина. Освобождающаяся при этом молекула органической кислоты связывается с пиридином, образуя нейтральную соль.

Ацетилирующую смесь приготовляют из 120 *г* уксусного ангидрида и 880 *г* безводного свежеперегнанного пиридина.

Вначале проводят глухой опыт. Для этого 25 *мл* ацетилирующей смеси титруют 0,5 *N* раствором едкого натра в присутствии фенолфталеина.

1—2 *г* вещества помещают в колбу на 200 *мл*, куда добавляют 25 *мл* ацетилирующей смеси. Полученную смесь нагревают на водяной бане в течение 15 мин. без обратного холодильника. После охлаждения добавляют 25 *мл* воды, приводят смесь к температуре глухого опыта и титруют при условиях глухого опыта.

Молекулярный вес подсчитывают по формуле

$$\overline{M}_n = \frac{1000\ a}{(б - в)\,k}, \qquad (19)$$

где a — навеска вещества, содержащего одну гидроксильную группу на молекулу, в граммах; *б* — расход 0,5 *N* раствора щелочи на глухой опыт в миллилитрах; *в* — расход 0,5 *N* раствора щелочи на рабочий опыт в миллилитрах.

Для определения концентрации гидроксильных групп предложено использовать также спектральные методы. Специальное исследование было посвящено вопросам отнесения частот гидроксильных и карбоксильных групп в полиэтилентерефталате [38], что особенно интересно в связи с плохой растворимостью полиэтилентерефталата.

В дальнейшем было показано, что содержание гидроксильных и карбоксильных групп в полиэтилентерефталате лучше всего определяется комбинацией двух методов химического анализа — спектрального и изотопного.

Для этой цели аморфный образец полимера прессуют совместно с бромистым калием в пластинку толщиной 0,3 *мм* и подвергают дейтерообмену путем встряхивания полимера в 99,8% D_2O в течение нескольких дней. После высушивания образца в вакууме в дейтерированных образцах определяют оптическую плотность в инфракрасной области и по интенсивности гидроксильной и карбоксильной частот (3543 и 3297 $см^{-1}$) судят о соотношении гидроксильных и карбоксильных групп. Для избежания ошибки из-за наложения других частот общее количество гидроксильных и карбоксильных групп определяют из концентрации D_2O и HOD в воде, полученной после сжигания полимера в спе-

циальной печи. При этом количество дейтерия в воде очень точно определяется также спектральным методом на основании измерения поглощения связи OD (4 $m\mu$).

Точность метода чрезвычайно высокая и возможные ошибки не превышают $\pm 1,5$ OH-групп и $\pm 1,1$ COOH-групп на 10^6 *г* полимера. Метод хорош также тем, что в продуктах поликонденсации типа полиэтилентерефталата в зависимости от условий реакций может оказаться самое неожиданное соотношение гидроксильных и карбоксильных групп, что не всегда возможно учесть.

Для определения гидроксильных групп в полипропиленоксидах спектральным методом рекомендуется [39] сушить полимер до содержания воды менее 0,005% (предел чувствительности метода Фишера), что в данном случае достигается путем нагревания в вакууме (0,1 *мм* рт. ст.) при 100° С в течение 30 мин. Концентрацию гидроксилов определяют по интенсивности поглощения в области 2,84 $m\mu$. Расчет производят по формуле

$$c_{\text{OH}} = \frac{A - (1,86)\, b \cdot \%H_2O}{6,74\,(b)}, \qquad (20)$$

где c_{OH} — концентрация гидроксила в миллимолях на 1 *г*; A — наблюдаемое поглощение; b — расстояние до объекта.

Керн и сотр. [40] использовали определение гидроксильных групп для изучения полимеризации винильных мономеров в растворах.

Для этой цели полимеризация проводилась в окислительно-восстановительных системах: перекись *п*-бромбензоила + бензоат железа + + бензоин или в другом варианте перекись заменялась гидроперекисью *п*-бромбензойной кислоты. В первом случае на концах макромолекул находились *п*-бромбензойные эфирные группы, а во втором — гидроксильные группы.

п-Бромбензойные эфиры полистирола омыляют до гидроксильных групп по следующей методике: 1,34 *г* очищенного от катализатора многократным переосаждением полистирола растворяют в 75 *мл* диоксана, добавляют 20 *мл* 25%-ного метанольного раствора едкого кали, и смесь кипятят в течение 24 час. с обратным холодильником. Затем реакционную массу выливают в метанол (1000 *мл*). Выпавший полимер отделяют, тщательно промывают метанолом и высушивают. Проверяют на отсутствие брома.

Полученный таким образом полистирол с гидроксильными группами на концах цепей превращают в соответствующий диуретан при взаимодействии с 3,4-дихлорфенилизоцианатом, и молекулярный вес вычисляют из содержания хлора.

0,31 *г* омыленного полистирола растворяют в 20 *мл* тщательно высушенного толуола, в раствор добавляют 0,94 *г* дихлорфенилизоцианата (50-кратный избыток против теоретического). Смесь нагревают в запаянной трубке в течение 48 час. при 115° С, затем полимер высаживают 400 *мл* сухого петролейного эфира, трижды переосаждают метанолом из диоксана и сушат.

Полимер, полученный по второму рецепту, превращают в уретан по аналогичному методу, но в растворе диоксана.

Содержание хлора определяют микрометодом в бомбе по Вюрцшмидту [41] с последующим потенциометрическим титрованием 0,02 *N* раствором нитрата серебра.

Параллельно проводят спектральное определение OH-групп по поглощению в области 2,75 $m\mu$ и сопоставлению спектров гидроксилсодержащего полистирола с полистиролом, полученным термической полимеризацией.

Поскольку полимеризация проводилась в растворах, молекулярные веса исследованных полимеров не превышали 20 000. Сопоставление среднечисловых величин молекулярного веса, вычисленных из химического анализа, с средневязкостными[1] показывает, что в первом случае $\overline{M}_v/\overline{M}_n$ около 1,7, а во втором — около **1,2**.

Керн и сотр. [42] для определения гидроксильных групп в алифатических полимерах подвергали их взаимодействию с янтарным ангидридом и в полученных кислых эфирах титрованием определяли суммарное количество карбоксильных групп. Для вычисления количества гидроксильных групп из общей суммы карбоксильных групп необходимо вычесть количество карбоксильных групп полиэфира до взаимодействия с янтарным ангидридом.

Коникс [14] этот же метод применил для определения гидроксильных групп полиэтилентерефталата. Титрование первичных карбоксильных групп и суммарного количества их проводилось по Полю [13].

4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЛЬДЕГИДНЫХ ГРУПП

Определение альдегидной группы было впервые применено [43] при исследовании препаратов целлюлозы, которые по общепринятым взглядам содержат на одном конце цепи альдегидную группу.

Для технической характеристики препаратов целлюлозы было введено понятие иодного числа *JZ*, которое выражается числом миллилитров 0,1 *N* раствора иода на 1 *г* целлюлозы. Молекулярный вес рассчитывается по формуле

$$\overline{M}_n = \frac{20\,000}{JZ}. \qquad (21)$$

Рекашева [44] применила иодометрический метод для определения молекулярных весов различных полисахаридов в интервале мол. весов 3000—33 000; результаты имели хорошую воспроизводимость.

По другому методу [45] полисахариды, имеющие восстанавливающие группы, восстанавливают натрийборгидридом. Образующиеся глицидольные группы при действии периодата дают формальдегид, который при последующем диализе отделяется от окисленного полисахарида. Формальдегид затем определяют колориметрически с хромотроповой кислотой. Предварительное отделение иодата и периодата формиатом свинца облегчает колориметрическое определение. Определения этим методом показали [46], что амилоза из пшеницы имеет $\overline{P}$ около 200, а амилоза из картофеля — 420.

Лацко и Малек [47] для определения молекулярных весов частично гидролизованного крахмала предложили проводить обычное иодометрическое окисление альдегидных групп с применением различного количества окислителя.

Для вычисления молекулярного веса берут данные, полученные экстраполяцией к нулевому избытку окислителя. Для препаратов декстрана с мол. весом до 25 000 полученные данные совпадают с осмометрическими.

Мейер и сотр. [48] провели сравнение гипоидитного метода определения концевых альдегидных групп в крахмале с методом, основанным на фотометрическом определении окраски, образующейся при восстановлении 3,5-динитросалициловой кислоты альдегидной группой. Этот метод не является абсолютным, но можно составить калибровоч-

---

[1] Для вычисления средневязкостных величин $\overline{M}_v$ авторы пользовались уравнением Штаудингера $\eta = K_m M$, приняв $K_m = 0{,}81 \cdot 10^{-4}$, что нельзя считать удачным.

ную кривую зависимости оптической плотности от окраски, образующейся в тех же условиях с мальтозой. 3,5-Динитросалициловая кислота должна быть очень чистой (6 раз перекристаллизована из воды), а полисахариды не должны содержать SO_2 и других примесей. Рекомендуется следующая методика.

В серию пробирок вносят по 2 *мл* раствора мальтозы (0,1 *мг/мл*), 1 *мл* 6 *N* раствора едкого натра и 1 *мл* раствора динитросалициловой кислоты (1,5 *г* на 100 *мл* воды), и все это оставляют стоять при 65° С в течение 0,5—5 час. После охлаждения разбавляют водой до 20 *мл* и измеряют окраску на фотометре с зеленым светофильтром, сравнивая с окраской глухой пробы (с теми же реактивами, но без мальтозы).

Для определения молекулярного веса полисахаридов в пробирки вместо мальтозы вносят по 2 *мл* горячей суспензии полисахарида (100—200 *мг*). Если замечается опалесценция, то глухую пробу также берут с добавлением полисахарида, но в этом случае динитросалициловую кислоту и воду для разбавления вносят только после охлаждения.

Иодометрическое определение проводят при pH 10,2 (Na_2CO_3 : : $NaHCO_3$ = 1 : 1) и 30° С. Продолжительность окисления подбирают таким образом, чтобы результаты совпадали с определениями мальтозы по описанному выше методу. Перед титрованием избытка иода раствор подкисляют 1 *N* раствором H_3PO_4 до pH 3,0.

Для определения молекулярного веса клинических препаратов декстрана было использовано восстановление окиси меди в щелочных растворах [49]. В основу метода положен принцип сравнения восстанавливающей способности декстрана и стандартного дисахарида (изомальтозы или генцибиозы, имеющих 1,6-глюкозидную связь и одну альдегидную группу). В начале строят калибровочную кривую восстанавливающей способности дисахаридов при различных концентрациях. Молекулярный вес декстрана вычисляют из сравнения эквимолярных (на одну альдегидную группу) концентраций дисахарида и полисахарида. Результаты близко совпадают с данными других методов определения альдегидных групп. Исследованные препараты имели $\overline{M}_n \sim 19\,000$.

Альдегидные группы могут быть определены также [53] по интенсивности полос поглощения карбонильной группы (1720 $см^{-1}$).

5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДРУГИХ ТИПОВ КОНЦЕВЫХ ГРУППИРОВОК

Кроме «классических» методов определения молекулярных весов по концевым группам, применяются и иные способы, которые еще пока не нашли широкого распространения, но показывают высокую эффективность. Это в основном применение разных типов «меченых» атомов, которые тем или иным способом могут быть связаны с концевыми группами макромолекул, а затем определены путем химического анализа, физическими методами или по радиоактивности, если применены активные изотопы. Так, например, Керн и Каммерер [50] проводили полимеризацию метакрилнитрила, метилметакрилата и винилацетата в присутствии перекиси *п*-бромбензоила, а полимеризацию винилхлорида — в присутствии перекиси *м*-нитробензоила. Из данных химического анализа они установили, что при мягких условиях полимеризации соответствующие бензоильные радикалы входят в макромолекулу. К сожалению, авторы не проводили определения среднечислового молекулярного веса другими абсолютными методами, поэтому не имеется возможности оценить ошибки метода применительно к данным объектам.

Бивингтон и др. [51] при исследовании механизма раздельной и совместной полимеризации метилметакрилата и стирола применили в качестве инициатора азодинитрил *бис*-изомасляной кислоты с меченым C^{14}-атомом, что позволило им с большой точностью определить число

концевых групп с мечеными атомами, сопоставить полученные данные с осмометрическими среднечисловыми молекулярными весами и, таким образом, изучить механизм обрыва цепей. Результаты этого исследования показывают, что при знании механизма обрыва может быть выполнена с большой точностью и обратная задача, а именно: определение среднечислового молекулярного веса до $4 \cdot 10^5$.

Тротман и Шварц [52] применили химический метод при исследовании «живущего» полистирола, что особенно важно для определения его реакционноспособности. Удовлетворительные и воспроизводимые результаты были получены при применении двух методов.

Первый метод основан на взаимодействии концевых карбанионов с кетоном Михлера с последующим подкислением хлорным железом и колориметрическом определении концентрации прореагировавшего кетона Михлера по интенсивности возникающей голубой окраски.

Второй метод основан на взаимодействии концевых карбанионов с $C^{14}O_2$ и последующем определении концентрации C^{14} в дезактивированном («убитом») полимере.

Оба метода дают хорошо совпадающие результаты ($\overline{M}_n = 17\,800$ и 17 300 соответственно), но требуют весьма тщательной работы с соблюдением определенных предосторожностей и применения чистых сухих реактивов. Вычисление M_n производят из предположения, что обе концевые группы являются карбанионами и что они количественно взаимодействуют с указанными реагентами. Между тем, установлено, что скорость взаимодействия ионов Ph^- и $PhCH_2^-$ заметно отличается.

При изучении механизма полимеризации стирола [53] в качестве инициатора была применена перекись *п*-бромбензойной кислоты. Содержание брома на концах цепи определялось параллельно двумя методами.

а) Очищенный переосаждением полимер сжигался в специальной трубке для сжигания; продукты улавливались щелочным раствором бисульфита натрия, и содержание брома определялось по микрометоду Прегля.

б) Пленка полимера (площадью 1 *см*^{2} и толщиной 1 *мм*) подвергалась нейтронной бомбардировке в циклотроне, и измерялась активность изотопа брома, образовавшегося при бомбардировке.

Оба метода давали хорошее совпадение до значения $\overline{M}_n = 155\,000$.

Терентьев, Родэ и др. [54] успешно применили метод меченых атомов для определения молекулярных весов (до $\overline{M}_n = 77\,000$) координационных полимеров.

Было показано, что в зависимости от соотношения компонентов могут быть получены поликоординационные соединения с различными концевыми группами. Так, например, при избытке соли металла на концах молекул будут находиться соответствующие анионы. При использовании соли меди с радиоактивным изотопом Br^{82} были получены полимеры с радиоактивными концевыми группами, активность которых измерялась сцинтилляционным счетчиком.

Молекулярный вес рассчитывался по формуле

$$\overline{M}_n = \frac{M_{2A}}{A} \cdot 100, \qquad (22)$$

где M_{2A} — молекулярный вес аниона; A — отношение доли активности Br^{82} в осадке (AgBr) к введенной активности.

Весьма интересные результаты были получены [55] при исследовании концевых групп у полиакрилонитрила (мол. вес 79 000), полученного полимеризацией в окислительно-восстановительной системе ($NaClO_3 \rightarrow$ $\rightarrow NaHSO_3$). При этом определение концевых групп было проведено двумя независимыми методами: спектроскопии и меченых атомов.

При сравнении инфракрасных спектров полиакрилонитрила, полученного двумя различными методами (в окислительно-восстановительной системе и γ-облучением), было выявлено, что первый из образцов имеет ярко выраженные пики поглощения в области 1043 *см*$^{-1}$ (9,59 μ) и 1200 *см*$^{-1}$ (8,3 μ) (рис. 193). Эти частоты могут быть отнесены к наличию SO_3H-группы, что было подтверждено на модельных соединениях. Оказалось, что имеется определенная зависимость между молекулярным весом полимеров и интенсивностью поглощения в области 1043 *см*$^{-1}$ (рис. 194), на основании которой можно вычислить молекулярный вес из спектральных данных.

При обработке полимера едким натром, содержащим Na^{22}, концевые

Рис. 193. Инфракрасные спектры полиакрилонитрила

1 — полимеризация в окислительно-восстановительной системе ($NaClO_3 \rightarrow NaHSO_3$), мол. вес 79 000; *2* — радиационная полимеризация (γ-облучение), мол. вес 60 000

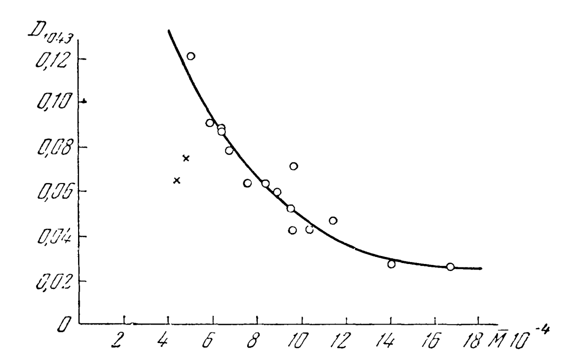


Рис. 194. Зависимость оптической плотности линии 1043 *см*$^{-1}$ в инфракрасном спектре полиакрилонитрила от молекулярного веса (крестики относятся к случаю добавки регулятора)

группы превращаются в $—SO_3Na^{22}$ и активность такого полимера пропорциональна оптической плотности, следовательно, существует та же зависимость между молекулярным весом и количеством концевых групп, которая существует между молекулярным весом и интенсивностью поглощения в области 1043 *см*$^{-1}$.

Многообразие свойств высокомолекулярных соединений различных классов заставляет исследователя часто искать различные, иногда весьма сложные пути определений молекулярных весов полимеров. Не всегда метод, удачно примененный для одного класса соединений, может быть перенесен без изменений на другие объекты. Однако можно надеяться, что приведенные выше примеры химического исследования помогут более сознательно подойти к подбору и разработке химических методов определения молекулярных весов.

Литература

1. В. В. Коршак, С. В. Рогожин. Изв. АН СССР, ОХН, **1952**, 531; **1954**, 541.
2. С. Р. Рафиков, Р. А. Сорокина. Высокомолек. соед., **1**, 549 (1959); **3**, 21 (1961).
3. А. А. Ваншейдт, А. Г. Итенберг, В. С. Шифрина. ЖОХ, **12**, 500 (1942).

4. А. А. Ваншейдт, А. Г. Итенберг, С. В. Михайлова. ЖОХ, **12**, 489 (1942).
5. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. М. Сладков, В. Е. Шеина, Л. К. Лунева. Высокомолек. соед., **1**, 1764 (1959); В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз. В. Е. Шеина. Там же, **2**, 662 (1960).
6. W. Carothers, E. J. Van Natta. J. Am. Chem. Soc., **55**, 4715 (1933).
7. H. Staudinger, O. Nuss. J. Prakt. Chem., **157**, 299 (1941).
8. В. А. Замятина, В. В. Коршак. Изв. АН СССР, ОХН, **1945**, 480.
9. Г. Н. Челнокова, С. Р. Рафиков, В. В. Коршак. Изв. АН СССР ОХН, **1949**, 90, 205.
10. H. Staudinger, H. Schnell. Makromol. Chem., **1**, 49 (1947).
11. G. B. Taylor. J. Am. Chem. Soc., **69**, 635 (1947).
12. Э. Я. Вайман, Л. И. Покровский, С. С. Фролов. ЖПХ, **34**, 232 (1961).
13. H. Pohl. Anal. chem., **26**, 1614 (1954).
14. A. Conix. Makromol. Chem., **26**, 226 (1958).
15. H. Batzer. Makromol. Chem., **5**, 5 (1950).
16. H. Schnell. Makromol. Chem., **2**, 172 (1948).
17. E. Schmidt и др. Cellulose Chem., **13**, 129 (1932); Ber., **67**, 2037 (1934); **68**, 542 (1935); **70**, 2345 (1937).
18. П. П. Шорыгин. Химия целлюлозы. М., Госхимиздат, 1939, стр. 57, 63.
19. H. Staudinger, H. Becker. Ber., **70**, 889 (1937).
20. Н. Н. Иванов. Методы физиологии и биохимии растений. М.— Л., Сельхозгиз, 1946, стр. 350.
21. A. Matthes. J. Prakt. Chem., **162**, 245 (1943).
22. Г. Н. Челнокова, С. Р. Рафиков, В. В. Коршак. ДАН СССР, **64**, 353 (1949).
23. В. В. Коршак, С. Р. Рафиков. Синтез и исследование высокомолекулярных соединений. М.— Л., Изд-во АН СССР, 1949, стр. 215.
24. I. E. Waltz. Anal. Chem., **19**, 448 (1947).
25. Ван Ю-хуай, Чэнь Кан, Чжан Дэ-хэ, Ян Хан-мэй, Цянь Жэнь-юань, Ван Бао-жень. Acta Chimica Sinica, **22**, 305 (1956); Цянь Жэнь-юань. Определение молекулярных весов полимеров. М., ИЛ, 1962, стр. 82.
26. Ф. А. Мягков, А. В. Пакшвер. ЖПХ, **29**, 1703 (1956).
27. С. А. Павлова, С. Р. Рафиков. Высокомолек. соед., **1**, 387 (1959); С. Р. Рафиков, Сюй Цзи-пин. Высокомолек. соед., **3**, 56 (1961); **4**, 851 (1962).
28. Г. Штаудингер. Высокомолекулярные органические соединения. Л., ОНТИ, Химтеорет., 1935, стр. 230.
29. Collected papers of W. H. Carothers on Polymerisation. New York, 1940.
30. W. Griehl, S. Neue. Faserforsch. Textiltechn., **5**, 423 (1954).
31. W. Kern, R. Munk. Makromol. Chem., **17**, 201 (1956).
32. K. Uberreiter, T. Götze. Makromol. Chem., **29**, 61 (1959).
33. E. G. Hoffmann, H. Hoberg. Z. Electrochem., **58**, 646 (1954).
34. H. Staudinger, H. Schmidt. J. Prakt. Chem., **155**, 129 (1940).
35. G. Challa. Makromol. Chem., **38**, 105 (1960).
36. H. M. Koepp, H. Werner. Makromol. Chem., **32**, 79 (1959).
37. A. Verley, F. Bösling. Ber., **34**, 3354 (1901).
38. D. Patterson, I. M. Ward. Trans. Farad. Soc., **53**, 291 (1957); I. M. Ward. Там же, **53**, 1406 (1957).
39 E. A. Burns, R. F. Muraeu. Anal. Chem., **31**, 397 (1959).
40. W. Kern, M. A. Achon, R. Schulz. Makromol. Chem., **15**, 161 (1955).
41. B. Wutzschmidt. Fortschr. Forsch., **1**, 485 (1950).
42. W. Kern, R. Munk, K. H. Schmidt. Makromol. Chem., **17**, 219 (1956).
43. M. Bergmann, H. Machemer. Ber., **63**, 316, 2404 (1930); H. Machemer. Trans. Farad. Soc., **29**, 48 (1933).
44. А. Ф. Рекашева. Биохимия, **9**, 520 (1944).
45. A. M. Unran, F. Smith. Chem. Ind., N 11, 330 (1957).
46. M. Lambert и др. Canad. J. Res., **28B**, 83 (1950).
47. L. Lacko, I. Málek. Chem. listy, **51**, 47 (1957).
48. K. H. Meyer, A. I. A. Van der Wyk, Feng Chen-piao. Helv. Chim. Acta, **37**, 1619 (1954).
49. H. S. Isbell, C. F. Snyder, H. B. Holt, M. R. Dryden. J. Res. Nat. Bur. Stand., **50**, 81 (1953).
50. W. Kern, H. Kammerer. Makromol. Chem., **2**, 127 (1948).
51. C. Bevington, H. W. Melvill, R. P. Taylor. J. Polymer Science, **14**, 463 (1954).
52. I. Trotman, M. Szwarc. Makromol. Chem., **37**, 39 (1960).
53. H. F. Pfann, D. J. Salley, H. Mark. J. Am. Chem. Soc., **66**, 983 (1944).
54. А. П. Терентьев, В. В. Родэ, Е. Г. Рухадзе, Э. С. Филатов. ДАН СССР, **138**, 1361 (1961); Высокомолек. соед., **2**, 1557 (1960); **4**, 91 (1962).
55. R. Jamadera. J. Polymer Science, **50**, 54 (1961).

Глава IX

ВИСКОЗИМЕТРИЯ

Измерение вязкости растворов полимеров для характеристики их молекулярного веса широко применяется многими исследователями.

Еще Штаудингер [1, 2] заметил и сделал попытку дать количественное толкование зависимости между вязкостью разбавленных растворов полимеров и их молекулярным весом. Однако последующие исследования [3, 4] не подтвердили простой зависимости, установленной Штаудингером ($[\eta]=KM$) между молекулярным весом и вязкостью. Вязкость растворов полимеров зависит прежде всего от факторов, определяющих объем, занимаемый макромолекулой в растворе: от величины молекулярного веса, характера взаимодействия растворителя с полимером, от строения полимера (например, разветвленности) и от концентрации раствора. Влияние этих факторов на вязкость служит предметом многочисленных исследований; можно надеяться, что в будущем вискозиметрия найдет широкое распространение для количественной оценки различных параметров, характеризующих макромолекулу.

Однако, несмотря на обилие экспериментального материала, сейчас еще невозможно количественно описать влияние этих факторов на вязкостные свойства растворов. Поэтому вискозиметрия не может применяться как абсолютный метод измерения молекулярных весов. Тем не менее, она широко используется при исследовании полимеров как простой и удобный метод определения молекулярного веса в тех случаях, когда эмпирически установлена зависимость вязкости от молекулярного веса.

1. ВЯЗКОСТЬ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ

а) Зависимость вязкости от молекулярного веса полимера

Для оценки молекулярного веса полимера необходимо знать относительное приращение вязкости раствора за счет растворенного полимера. Оно находится, например, из отношения времен истечения растворителя (t_0) и раствора (t):

$$\eta_{уд} = \frac{t}{t_0} - 1 = \eta_{отн} - 1.$$

Влияние концентрации на вязкость растворов полимеров исключают путем экстраполяции измеренных значений приведенной вязкости $\frac{\eta_{уд}}{c}$ или логарифмической приведенной вязкости $\frac{\ln \eta_{отн}}{c}$ на бесконечное разбавление.

Полученную при этом величину называют характеристической вязкостью и обозначают как $[\eta]$. В табл. 49 приведены принятые в настоящее время обозначения и терминология. Размерность $[\eta]$ *см³/г* либо *дл/г* (100 *мл/г*), в зависимости от того, в каких единицах берут концентрацию.

Таблица 49

Терминология и обозначения в вискозиметрии растворов полимеров

Принятое название [5]	Название, предложенное Международным союзом чистой и прикладной химии [6]	Обозначение	Определение
Относительная вязкость	Отношение вязкостей	$\eta_{отн}$	$\frac{t}{t_0}$
Удельная вязкость	—	$\eta_{уд}$	$\eta_{отн} - 1$
Приведенная вязкость	Число вязкости	$\eta_{пр}$	$\frac{\eta_{уд}}{c}$
Логарифмическая приведенная вязкость	Логарифмическое число вязкости	$\eta_{лог}$	$\frac{\ln \eta_{отн}}{c}$
Характеристическая вязкость	Предельное число вязкости	$[\eta]$	$\left(\frac{\eta_{уд}}{c}\right)_{c=0} = \left[\frac{\ln \eta_{отн}}{c}\right]_{c=0}$

Марк [3] и Хауинк [4], проанализировав большой экспериментальный материал, нашли наиболее общую формулу, выражающую зависимость характеристической вязкости от молекулярного веса:

$$[\eta] = KM^a. \qquad (1)$$

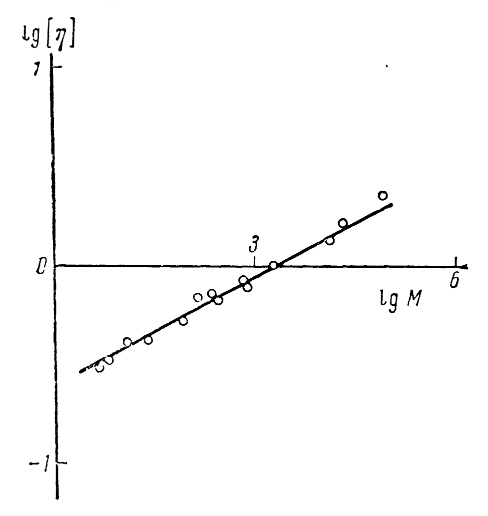


Рис. 195. График зависимости $\lg M$ от $\lg [\eta]$

Эта формула содержит два эмпирических коэффициента: K и a, которые постоянны для данного полимера в данном растворителе и широком диапазоне молекулярных весов. Таким образом, логарифм характеристической вязкости является линейной функцией логарифма молекулярного веса:

$$\lg [\eta] = \lg K + a \lg M. \qquad (2)$$

Принятая методика нахождения K и a заключается в следующем. Логарифмы измеренных значений характеристических вязкостей узких фракций полимера наносят на график как функции логарифмов соответствующих молекулярных весов (рис. 195), измеренных каким-либо из описанных ранее абсолютных методов (гл. III—VIII).

Тангенс угла наклона прямой на рис. 195 — это величина a; отрезок оси ординат до пересечения с прямой — $\lg K$. Поскольку прямая бывает сильно удалена по оси абсцисс от начала координат, для любой выбранной на прямой точке по графику находят $\lg [\eta]$ и $\lg M$ и, зная величину a, рассчитывают $\lg K$ по формуле (2). В Приложении (см. стр. 322) приведена таблица значений K и a, найденных разными авторами, для многих полимеров.

Теория растворов макромолекул чрезвычайно сложна и строго может быть выведена только для простых моделей. В соответствии с со-

временными представлениями, макромолекула в растворе представляет собой хаотически свернутый клубок, который перемещается в растворе вместе с включенным в него растворителем. Строгую модель макромолекулярного клубка в растворе трудно представить, так как трудно учесть все факторы, влияющие на форму, размеры и проницаемость такого клубка. Для жестких (недеформируемых) сферических частиц, взвешенных в растворителе и не взаимодействующих между собой и с молекулами растворителя, Эйнштейн [7] нашел, что вязкость не зависит от размера частиц, а зависит только от объемной доли растворенного вещества φ $\left(\frac{\text{объем растворенного вещества}}{\text{объем растворителя}}\right)$:

$$\eta_{\text{уд}} = 2{,}5\varphi = 0{,}025c\,\frac{4\pi r^3 N_{\text{А}}}{3M}, \qquad (3)$$

где c — концентрация раствора в *г*/100 *мл*; r — радиус частиц; M — ее молекулярный вес; $N_{\text{А}}$ — число Авогадро.

Зависимость вязкости растворов от размеров частиц может объясняться либо тем, что макромолекулярный клубок имеет несферическую форму и полностью или частично проницаем для потока растворителя, либо тем, что объем, занимаемый макромолекулярным клубком в растворе (эффективный объем), растет быстрее, чем молекулярный вес макромолекулы. Бóльшее значение вязкости растворов полимеров по сравнению с тем, которое можно было бы рассчитать по формуле Эйнштейна, если бы макромолекула представляла собой жесткую сферическую частицу, свидетельствует о том, что эффективный объем, занимаемый макромолекулой в растворе, значительно превышает объем самой макромолекулы. Так, например, вязкость раствора полиамида с концентрацией 0,5 *г*/100 *мл* по формуле (3) равна 0,011 *дл*/*г*, а найденная экспериментально величина для полиамида с мол. весом 20 000 будет 0,87 *дл*/*г*. Такое увеличение вязкости нельзя объяснить только наличием сольватной оболочки у макромолекулы, так как расчет показывает, что такая оболочка должна была бы в несколько раз превосходить объем самой макромолекулы.

Согласно современным теориям, макромолекула в растворе представляет собой хаотически свернутый клубок со статистическим (гауссовым) распределением звеньев макромолекулы относительно некоторого центра тяжести [8]. Это распределение тем шире, т. е. линейные размеры клубка тем больше, чем более «рыхлую» структуру имеет клубок. Размеры клубка характеризуются среднеквадратичным расстоянием между концами макромолекулярной цепи (для линейных макромолекул) $\sqrt{\overline{h^2}}$ или среднеквадратичным радиусом инерции $\sqrt{\overline{r^2}} = \sqrt{\frac{\overline{h^2}}{6}}$.

Следует иметь в виду, что это справедливо лишь для макромолекул достаточно большой длины, чтобы можно было применять к ней статистические расчеты. Если длина молекулы невелика, то нет и клубка, а есть более или менее вытянутая цепочка. Теорией растворов таких макромолекул не занимались, и экспериментальный материал, накопленный в области таких растворов, очень невелик. Молекулярный вес, начиная с которого можно рассматривать макромолекулу как свернутый клубок, определяется гибкостью структуры макромолекулы. Чем более жесткая структура, тем с более высокого молекулярного веса можно применять статистику к толкованию свойств макромолекулы. Обычно эта граница лежит в области мол. весов 20 000—50 000.

Дальнейшие рассуждения относятся к линейным макромолекулам большого молекулярного веса.

В формуле Эйнштейна разделены два фактора, от которых зависит вязкость раствора. Первый — это эффективный объем, занимаемый растворенным веществом, и второй — коэффициент 0,025, который характеризует гидродинамическое взаимодействие жесткой сферической частицы со средой.

По-видимому, объем, занимаемый макромолекулярным клубком в растворе, не равен собственному объему макромолекулы и форма клубка отличается от жесткой сферы [9]. Если заменить объем жесткой сферы объемом макромолекулярного клубка с включенным в него растворителем, причем за радиус этого клубка принять среднеквадратичный радиус инерции $\sqrt{\overline{r^2}}$, тогда формулу (3) можно написать в следующем виде:

$$\frac{\eta_{\text{уд}}}{c} = 0{,}025 N_{\text{A}} \frac{4}{3} \pi \frac{\left(\sqrt{\overline{r^2}}\right)^3}{M}. \qquad (4)$$

Между молекулярным весом и радиусом инерции для «свободно» свернутого клубка (с гауссовым распределением плотности звеньев) существует следующая зависимость [8, 10]:

$$\sqrt{\overline{r_0^2}} = b\sqrt{M}. \qquad (5)$$

Здесь коэффициент b определяется Куном как фактор гибкости макромолекулы. Подстановка формулы (5) в формулу (4) дает зависимость между вязкостью и молекулярным весом:

$$\frac{\eta_{\text{уд}}}{c} = KM^{0,5}. \qquad (6)$$

Эта формула экспериментально подтверждена для свободно свернутого макромолекулярного клубка, т. е. для клубка, в котором взаимодействие между звеньями самой макромолекулы компенсируется взаимодействием между звеньями и растворителем. Растворитель, в котором макромолекула имеет вид свободно свернутого клубка, Флори предложил называть θ-растворителем.

Одним из методов выбора θ-растворителя является метод, предложенный Бианки и др. [20]. Строится график зависимости логарифмов характеристической вязкости нескольких фракций от молекулярного веса для нескольких смесей растворитель — осадитель, отличающихся содержанием осадителя (либо для растворителя при нескольких температурах) (рис. 196). Затем значения тангенсов углов наклона полученных прямых (собственно, значений a) наносятся на график в зависимости от состава (или температуры) раствора. Прямая экстраполируется до пересечения с прямой $a=0{,}5$. Абсцисса точки пересечения дает состав (или температуру) θ-растворителя.

Обычно в зависимости от природы растворителя величина эмпирического коэффициента a колеблется в пределах 0,5—0,8. Для особого случая жестких вытянутых молекул, например полипептидов, свернутых в жесткую α-спираль, величина a может быть больше единицы и для жесткой палочкообразной молекулы $a=1{,}7$ [11].

Кёрквуд и Райзман [12], а также Дебай и Бюхе [13] предложили теорию, согласно которой с изменением проницаемости клубка изменяется вязкость растворов. Они ввели понятие фактора экранирования σ и рассчитали зависимость a от фактора экранирования, т. е. попытались преобразовать эйнштейновский фактор гидродинамического взаимодействия. Эффект экранирования определяется как отношение эффективного радиуса макромолекулярного клубка к расстоянию, на которое растворитель может свободно проникать в клубок. Согласно этой тео-

рии, величина a может меняться от 0,5 для непроницаемого клубка до 1 — для полностью проницаемого клубка. Последний случай совпадает со штаудингеровским уравнением $[\eta]=KM$.

Не останавливаясь на различиях в приведенных выше теориях, следует отметить, что теория Кёрквуда — Райзмана более строгая и полнее описывает реальную картину.

Однако более плодотворной оказалась теория, предложенная **Флори и** Фоксом [14]. Флори, не касаясь фактора гидродинамического взаимодействия, исходит из рассмотрения молекулярного клубка как более или менее сферического образования, объем которого зависит не только от длины и структуры макромолекулы, но и от природы растворителя. При этом он вводит понятие «исключенного объема» или «фактора набухания». Фактор исключенного объема α возникает из-за того, что в реальной макромолекуле звенья имеют конечный объем, и, следовательно, объем макромолекулярного клубка больше, чем для идеализированной линейной молекулы, свернутой в клубок[1]. Если в θ-растворителе размеры клубка определяются длиной и структурой макромолекулы, т. е. длиной связей и валентными углами, то в хороших растворителях, в которых энергия взаимодействия между сегментами и молекулами растворителя заставляет клубок как бы набухать в растворителе, размеры клубка увеличиваются. Величина α является мерой отклонения размеров клубка от его размеров в θ-растворителе.

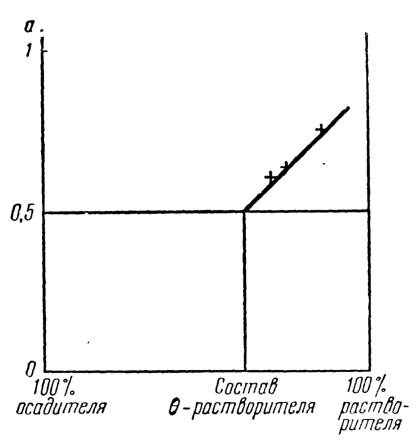


Рис. 196. График зависимости показателя степени a от состава растворителя

Так, среднеквадратичный радиус инерции возмущенного клубка $\sqrt{\overline{r^2}} = \alpha\sqrt{\overline{r_0^2}}$, среднеквадратичное расстояние между концами цепи $\sqrt{\overline{h^2}} = \alpha\sqrt{\overline{h_0^2}}$, где $\overline{r_0^2}$ и $\overline{h_0^2}$ относятся к невозмущенному клубку. Исключенный объем является функцией молекулярного веса:

$$\alpha = K'M^{\varepsilon}. \tag{7}$$

Таким образом, уравнение (4) с учетом исключенного объема принимает следующий вид:

$$[\eta] = \Phi\frac{\left(\sqrt{\overline{h^2}}\right)^3}{M} = \Phi\frac{\left(\sqrt{\overline{h_0^2}}\right)^3}{M}\alpha^3, \tag{8}$$

где Φ — коэффициент, отражающий отклонение гидродинамического объема от сферического и частичную проницаемость клубка, и называется константой Флори.

Эта формула Флори качественно хорошо соответствует тем экспериментальным результатам, которые приводятся в литературе. Проанализировав большой экспериментальный материал, Флори нашел, что значение Φ постоянно и равно $2{,}1 \cdot 10^{23}$.

---

[1] Действительно — два звена в макромолекулярном клубке не могут одновременно находиться в одном и том же месте — это так называемое «взаимодействие дальнего порядка». Тогда как при рассмотрении размеров клубка с точки зрения статистики этот факт во внимание не принимается.

Птицын и Эйзнер [15] показали, однако, что в хороших растворителях полимерные цепи не подчиняются гауссовой статистике. Анализ задачи с этой точки зрения показывает, что с отклонением макромолекулярного клубка от гауссова константа Флори уменьшается от $2{,}84 \cdot 10^{23}$ в «идеальном» (θ-растворителе) до $1{,}67 \cdot 10^{23}$ в хорошем растворителе. Экспериментально это нашло подтверждение в работе Кригбаума и Карпентера [16]. Таким образом, теория вязкости растворов полимеров Флори оказалась достаточно гибкой, чтобы позволить приблизиться к более строгой реальной модели макромолекулярного клубка.

Вопрос о вязкости полимеров с небольшим молекулярным весом исследовался очень мало, как с теоретической точки зрения, так и с экспериментальной. По-видимому, это объясняется тем, что в области малых молекулярных весов (5000—50 000) возникают трудности с их определением. Действительно, ни осмометрия, ни светорассеяние обычно не позволяют проводить измерения в этой области — слишком малы молекулярные веса, а для эбулиоскопии и криоскопии такие молекулярные веса еще велики.

Исследования Росси и Бианки [17] вязкости фракций полистирола низкого молекулярного веса (660—34 500) показали, что в этом диапазоне значения K и a в хорошем растворителе не постоянны по мере уменьшения молекулярного веса: K стремится к своему значению в θ-растворителе, а значение a — к 0,5. Для полистирола значения K и a становятся равными соответственно K_θ и 0,5, начиная с 3000—2500 и ниже. Это объясняется тем, что взаимодействие дальнего порядка для коротких цепей стремится к нулю и, следовательно, a стремится к единице.

Абсолютные значения вязкостей растворов разветвленных макромолекул ниже, чем линейных того же молекулярного веса. Зависимость вязкости растворов от молекулярного веса разветвленных полимеров слабее, чем линейных. Это послужило основанием для метода косвенной характеристики разветвленности по отношению вязкостей растворов разветвленных и линейных полимеров в θ-растворителе.

В заключение следует сказать, что при анализе большого экспериментального материала оказалось [18], что для подавляющего большинства полимеров наблюдается определенная связь между константами K и a в уравнении (1). Эта связь может быть описана формулой

$$K = \frac{21}{m_0}\left(\frac{M}{2500\, m_0}\right)^a, \qquad (9)$$

где m_0 — средний вес, приходящийся на одно звено цепи макромолекулы.

Таким образом, в уравнении (9) одна неизвестная константа исключается, и в случае идеального растворителя (когда $a=0{,}5$) вискозиметрия может быть использована как абсолютный метод измерения молекулярных весов.

Зависимость вязкости [η] от температуры

Зависимость характеристической вязкости от температуры, в соответствии с современными теориями термодинамики растворов полимеров, определяется зависимостью фактора исключенного объема α от температуры. Согласно теории Флори, объем макромолекулярного клубка в хорошем растворителе увеличивается пропорционально $\alpha^3 = \frac{[\eta]}{[\eta]_\theta}$.

Зависимость фактора α от температуры описывается [19] уравнением

$$\frac{\alpha^5 - \alpha^3}{M^{1/2}} = 2c_m \psi_1 \left(1 - \frac{\upsilon}{T}\right), \qquad (10)$$

где константа

$$c_m = \left(\frac{27}{2^{5/2}} \pi^{3/2}\right) \left(\frac{\bar{v}^2}{N_A \bar{V}_1}\right) \left(\frac{M}{\bar{r}_0^2}\right)^{3/2} = 1{,}4 \cdot 10^{-24} \left(\frac{\bar{v}_2}{\bar{V}_1}\right) \left(\frac{\Phi}{K}\right).$$

Здесь v — удельный объем полимера; V_1 — молярный объем растворителя; K — константа из уравнения Марка — Хауинка, зависящая от температуры.

Уравнение (10) включает термодинамические параметры — энтропийный ψ_1 и энергетический $\frac{\upsilon}{T} = K_1$, которые связаны с химическим потенциалом растворителя в растворе следующим уравнением:

$$\mu - \mu_0 = RT(K_1 - \psi_1)\bar{v}_2^2, \qquad (11)$$

где $\bar{v}_2$ — объемная доля полимера.

Зависимость вязкости растворов от концентрации

Все сказанное выше относится к вязкости бесконечно разбавленных растворов, когда свойства индивидуальных макромолекул аддитивны. С увеличением концентрации аддитивность нарушается, так как возникает взаимодействие между макромолекулами, т. е. возмущение, вносимое в поток наличием макромолекулярного клубка, накладывается на возмущение, вызванное соседними макромолекулами. При дальнейшем увеличении концентрации образуются агрегаты, структурная сетка и т. п.

Обычно измерения вязкости делают при сравнительно низких (0,2—1 *г*/100 *мл*) концентрациях, когда взаимодействие еще не слишком велико и возможна линейная экстраполяция. Поскольку количественной теории вязкости растворов высокомолекулярных соединений при конечных концентрациях нет, для экстраполяции применяются эмпирические соотношения. Зависимость приведенной вязкости от концентрации чаще всего изображается в виде степенного ряда:

$$\frac{\eta_{уд}}{c} = A + Bc + Cc^2 + \ldots. \qquad (12)$$

Линейный участок такой экстраполяции обычно продолжается до концентраций 0,5—1 *г*/100 *мл*.

Есть ряд формул, более или менее удовлетворяющих основной задаче экстраполяции — получению значений характеристической вязкости. Мы приводим здесь несколько наиболее распространенных уравнений:

$$\frac{\eta_{уд}}{c} = [\eta] + K_1[\eta]^2 c \quad [21] \qquad (13)$$

$$\frac{\ln \eta_{отн}}{c} = [\eta] - K_2[\eta]^2 c \quad [22] \qquad (14)$$

$$\frac{c}{\eta_{уд}} = \frac{1}{[\eta]} - K_3 c \qquad (15)$$

$$\frac{c}{\ln \eta_{отн}} = \frac{1}{[\eta]} - K_4 c \quad [23,24] \qquad (16)$$

Предельные значения уравнений (13) и (14), а также (15) и (16) совпадают. Поэтому рекомендуется при экстраполяции пользоваться парой уравнений. Хеллер [22] показал, что экстраполяция по уравнениям (15) и (16) дает более симметричные графики и поэтому такая экстраполяция удобней.

Хаггинс [21] связывает величину K_1 с характером взаимодействия макромолекулы с растворителем. Например, в хорошем растворителе K_1 всегда ниже, чем в плохом. По-видимому, значение K_1 для данного полимера в одном и том же растворителе каким-то образом связано с разветвленностью полимера, хотя в данном случае результаты эксперимента бывают противоречивы [25, 26].

Вопрос об оценке разветвленности, вообще говоря, довольно сложен, так как разветвленность макромолекулы может быть разных видов. Например, макромолекула может иметь частые и недлинные разветвления с сохранением основной цепи, может иметь редкие и длинные, наконец, могут получаться многократные повторные разветвления и тогда основную цепь выделить невозможно. По-видимому, могут быть и другие виды разветвленности. Сейчас трудно предсказать, как они могут влиять на значение вязкости в разных растворителях. Известны, например, случаи, когда с ростом разветвленности величина константы K_1 в уравнении (13) уменьшается по сравнению с той, которая имеет место для линейных полимеров того же молекулярного веса [25].

б) Оценка полидисперсности вискозиметрическим методом

Для нахождения констант в формуле Марка — Хауинка необходимо работать с тщательно фракционированными образцами, так как средние значения молекулярного веса (обычно среднечисловой или средневесовой), измеренные каким-либо абсолютным методом, не совпадают со средневязкостными. Анализ ошибок, возникающих при работе с нефракционированными полимерами, дан в работе Френкеля [9]. Следует подчеркнуть, что принципиально неверно считать, что средневязкостной молекулярный вес «приблизительно» равен средневесовому либо среднечисловому.

Способ усреднения молекулярного веса полидисперсного полимера определяется тем, каким образом происходит усреднение тех физических свойств, которые лежат в основе метода измерения. Легко показать, что если вязкость i-той фракции $[\eta]_i = KM_i^a$ (как было сказано выше, K и a не зависят от молекулярного веса), то в силу аддитивности характеристической вязкости вязкость раствора всего образца с функцией распределения по молекулярным весам $f(M)$ будет

$$[\eta] = \int_0^\infty [\eta] f(M) dM = K \int_0^\infty M_a f(M) dM, \tag{17}$$

где $f(M)dM$ — весовая доля соответствующей фракции $\left(\int_0^\infty f(M)dM = 1\right)$.

Поскольку по определению $[\eta] = KM_v^a$,

$$\overline{M}_v = \left(\int_0^\infty f(M) M^a dM\right)^{\frac{1}{a}}. \tag{18}$$

Из уравнения (18) следует, что $\overline{M}_v$ равен средневесовому только в том случае, если показатель a равен единице. Обычно средневязкостной молекулярный вес меньше средневесового и больше среднечислового.

Средневязкостной молекулярный вес, так же как другие средние, может быть использован для характеристики полидисперсности полимеров. Если измерена характеристическая вязкость полидисперсного полимера в двух растворителях, в которых показатель степени a различен, то получаются два разных средних значения молекулярного веса:

$$M_1 = \left(\int_0^\infty M^{a_1} f(M)\, dM\right)^{\frac{1}{a_1}} \quad \text{и} \quad M_2 = \left(\int_0^\infty M^{a_2} f(M)\, dM\right)^{\frac{1}{a_2}}. \qquad (19)$$

Их отношение может также служить мерой полидисперсности как и, например, $\frac{M_w}{M_n}$. Эта мера полидисперсности будет тем точнее, чем больше разница между a_1 и a_2.

Если известна функция распределения по молекулярным весам полимера, то из двух (или, если нужно, из большего числа) средневязкостных молекулярных весов, измеренных в разных растворителях, можно рассчитать параметры распределения. Весьма интересным представляется сочетание фракционирования с определением распределения внутри каждой фракции по разным средневязкостным молекулярным весам [9]. Экспериментально показано (см. гл. V), что распределение по молекулярным весам внутри фракций гауссово:

$$f(M) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-\frac{(M-M_0)^2}{2\sigma^2}}, \qquad (20)$$

так что никаких априорных допущений в таком исследовании не делается. Параметры распределения, M_0 — положение максимума распределения и σ — величину стандартного отклонения, можно рассчитать, подставив два найденных значения средневязкостного молекулярного веса в уравнение (19).

в) Влияние скорости сдвига на вязкость растворов

Экспериментально показано, что растворы полимеров не подчиняются закону Гагена — Пуазейля [2]. Это проявляется в том, что вязкость растворов полимеров, определенная в капиллярном вискозиметре, зависит от скорости истечения раствора. Такое течение раствора в капилляре вискозиметра называется неньютоновским течением, а вязкость — неньютоновской.

Когда раствор полимера протекает через капилляр, происходит трение молекул растворителя о молекулы полимера. Потеря энергии на трение проявляется в увеличении вязкости среды. В зависимости от величины скорости сдвига и в зависимости от формы молекулы потеря энергии будет большей или меньшей, и соответственно вязкость раствора полимера [27] будет больше или меньше.

Так, например, если молекула полимера имеет сильно вытянутую форму, то она в растворе будет стремиться ориентироваться в направлении потока таким образом, чтобы уменьшить вязкость раствора [2]. В этом случае вязкость раствора зависит от скорости сдвига. На рис. 197 и 199 показана зависимость характеристической вязкости от величины ξ, которая связана со скоростью сдвига следующим соотношением:

$$\xi = q \cdot R_0^2 / D_t,$$

где q — скорость сдвига; R_0 — радиус молекулы; D_t — константа диффузии. Как видно из рис. 197, характеристическая вязкость имеет нулевой наклон при нулевой скорости сдвига [28]. По мере того, как скорость сдвига увеличивается, характеристическая вязкость уменьшается, причем с почти постоянной скоростью.

Если молекула полимера в растворе имеет форму клубка, то ее поведение в растворе отличается от поведения в растворе палочкообразной молекулы. При движении клубкообразных молекул полимера в капилляре клубки будут претерпевать одновременное расширение в одном направлении и сжатие в другом (рис. 198) [27]. Поток растворителя

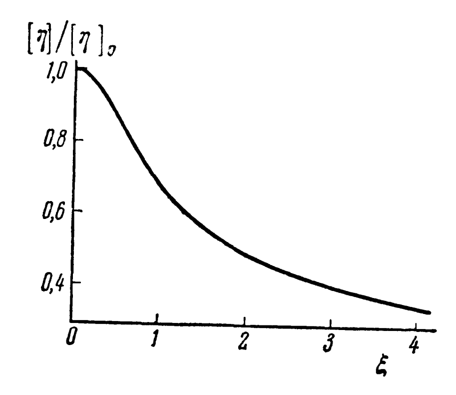


Рис. 197. График зависимости $[\eta]/[\eta]_0$ от ξ для палочкообразных молекул [28]

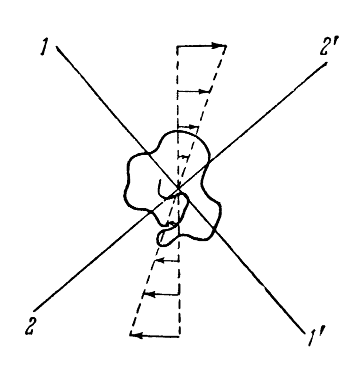


Рис. 198. Схематическое изображение действия сил сдвига на молекулу полимера, имеющую форму клубка [27]

будет направлен так, что клубок будет стремиться вытягиваться по направлению линии *22'* и сжиматься относительно линии *11'*. Так как, наряду с растяжением и сжатием, клубок в потоке будет все время вращаться, каждый сегмент молекулы будет проходить через полный цикл, т. е. он будет сначала вытягиваться по направлению оси *22'*, а

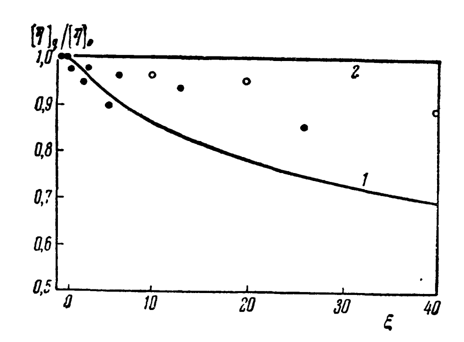


Рис. 199. График **зависимости** $[\eta]_q/[\eta]_0$ от ξ для совершенно жестких (*1*) и совершенно гибких (*2*) молекул полимера [27]

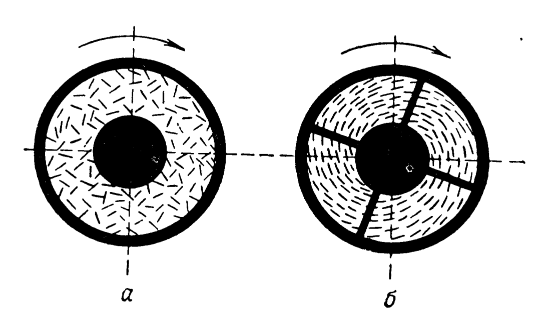


Рис. 200. Поведение эллипсоидных молекул полимера в ротационном вискозиметре [29]

а — в состоянии покоя; *б* — при вращении

затем передвигаться вперед вдоль оси *11'*. Частота вращения клубка пропорциональна скорости сдвига [27]. Если макромолекула очень гибкая, растяжение и сжатие этого клубка не влияют на величину вязкости и изменение вязкости есть функция только трения и вращения молекулы.

Если молекула имеет форму жесткого клубка, то такой клубок ориентируется в потоке без какого-либо изменения своей формы и размера. В этом случае характеристическая вязкость уменьшается с увеличением

ориентации. Этот эффект тем заметнее, чем более вытянутую форму имеет клубок (рис. 199).

Шерага и др. [29] рассматривали поведение в ротационном вискозиметре (при изменении скорости сдвига) растворов полимеров, молекулы которых имеют форму эллипсоида (рис. 200). Раствор полимера помещают между двумя цилиндрами. Когда оба цилиндра находятся в состоянии покоя, макромолекулы полимера не ориентированы в растворе (рис. 200, *а*). Если один из цилиндров приходит в движение, сила сдвига ориентирует частицы полимера и заставляет жесткие эллипсоиды вращаться (рис. 200, *б*). Величина характеристической вязкости в этом случае также зависит от величины скорости сдвига. Так эмпирически было найдено, что в растворах такого полимера угол

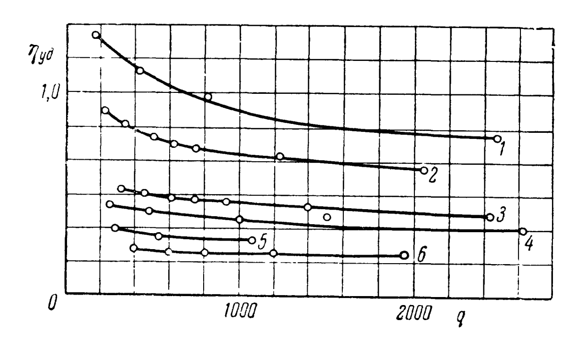


Рис. 201. Изменение зависимости $\eta_{уд}$ от q с изменением молекулярного веса полистирола в тетралине при 20°С [2]

Мол. вес	Длина цепи, Å	Мол. вес	Длина цепи, Å
1 — 600 000	15 000	*4* — 250 000	6250
2 — 440 000	11 000	*5* — 190 000	4750
3 — 280 000	7 000	*6* — 120 000	3000

экстинкции (угол между направлением ориентации эллипсоидов и направлением потока) приближается к 45°, по мере того, как градиент скорости приближается к нулю, и асимптотически приближается к 0° по мере того, как скорость сдвига достигает очень большого значения. Таким образом, с увеличением скорости сдвига уменьшается характеристическая вязкость. Очень длинные частицы, достигающие несколько тысяч ангстрем в длину, имеют небольшой угол экстинкции, даже при низких значениях градиента скорости.

Реальные молекулы в растворе образуют более или менее легко деформируемые клубки. Поэтому зависимость характеристической вязкости от градиента скорости сдвига находится между двумя этими предельными случаями, т. е. уменьшение характеристической вязкости с увеличением градиента скорости сдвига будет меньше, чем для жестких эллипсоидов [30].

Неньютоновское течение растворов полимеров, обусловленное способностью молекулы полимера принимать различные формы в растворе, связано с большой величиной молекулярного веса полимеров. Штаудингер [2] показал, что отклонения от закона Гагена — Пуазейля увеличиваются по мере увеличения длины цепи полимера (рис. 201).

Как видно из рис. 201, удельная вязкость растворов полистирола (одной и той же концентрации), имеющего цепи различной длины, изменяется с изменением среднего градиента скорости. Растворы полистирола с мол. весом 120 000—190 000 показывают лишь слабые отклонения от закона Гагена — Пуазейля. По мере увеличения молекуляр-

ного веса эти отклонения значительно усиливаются, достигая большой величины при мол. весе, равном 600 000.

На зависимость вязкости от скорости сдвига влияет также природа применяемого растворителя, температура, при которой определяется вязкость, и концентрация раствора. Так, например, эта зависимость больше в хорошем растворителе при низких температурах и в плохом растворителе при повышенных концентрациях и температурах. В ряде экспериментальных работ было показано, что при очень маленькой скорости сдвига течение раствора полимера является ньютоновским. По мере увеличения скорости сдвига это течение становится неньютоновским, но при очень большой скорости сдвига опять появляется ньютоновское течение [31].

Приводимые в литературе данные о величине вязкости раствора полимера одного и того же молекулярного веса, в одном и том же растворителе и при одной и той же температуре различны, что объясняется в основном тем, что авторы используют вискозиметры с различным временем истечения для одного и того же растворителя. Поэтому условно принято для измерения вязкости растворов полимеров применять вискозиметры с временем истечения раствора через вискозиметр за 100—200 сек. (при объеме шарика 1—2 *мм*).

Для характеристики режима течения обычно используют средний градиент скорости q (скорость сдвига), рассчитываемый из усредненной линейной скорости:

$$\bar{v} = \frac{Q}{\pi R^2 t}, \qquad (21)$$

где Q — объем жидкости, протекающей за время t через капилляр радиуса R.

Для ньютоновского течения в капилляре, когда жидкость подчиняется закону Гагена — Пуазейля, при интегрировании модуля градиента скорости по сечению капилляра получается следующее выражение для скорости сдвига [32]:

$$q = \frac{8\,Q}{3\,\pi R^3 t}. \qquad (22)$$

Для ламинарного течения в капилляре максимальная скорость сдвига у стенки капилляра описывается следующим уравнением (при условии, что поправкой на кинетическую энергию и концевым эффектом можно пренебречь) [33, 34]:

$$q = \frac{4\,Q}{\pi R^3 t} \cdot \frac{1}{[1 - {}^1/_4 t \cdot d(Pt)/dP]}, \qquad (23)$$

где P — давление, при котором происходит движение жидкости в капилляре; R — радиус капилляра.

Уравнение для нахождения относительной вязкости ($\eta_{\text{отн}}$) имеет следующий вид:

$$\eta_{\text{отн}} = t/t_0 \cdot [1 - {}^1/_4 t \cdot d(Pt)/dP]^{-1}, \qquad (24)$$

где t и t_0 — время истечения раствора и растворителя, соответственно, для данного объема Q.

Для ньютоновской жидкости $Pt = \text{const}$, следовательно, второй член в уравнении (23) исчезает и уравнение принимает вид:

$$q = \frac{4\,Q}{\pi R^3 t}. \qquad (25)$$

Используя уравнения (23) и (24), можно вычислить характеристическую вязкость как функцию скорости сдвига. Для этого строят график

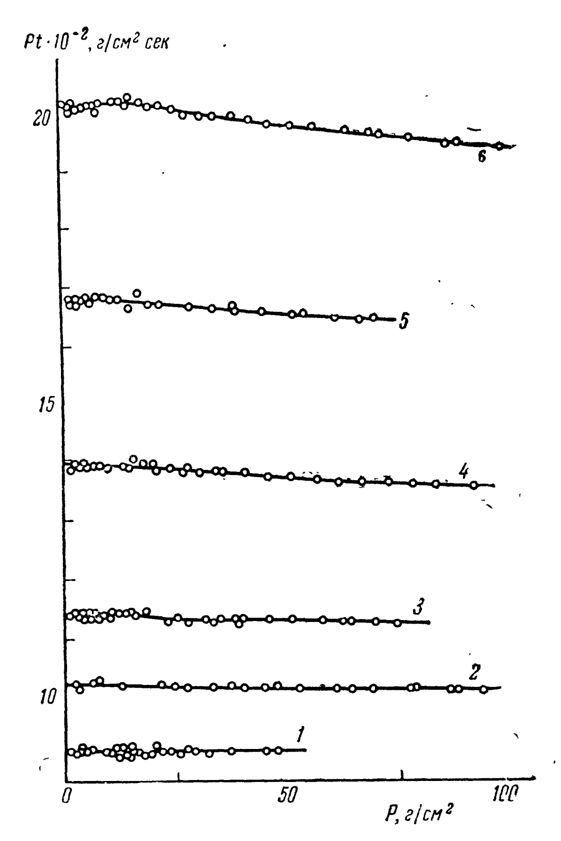


Рис. 202. Зависимость Pt от P для толуола и растворов полистирола в толуоле различных концентраций (c, г/100 мл) [33]

1 — толуол; 2 — c=0,0282; 3 — c=0,0562; 4 — c=0,1097; 5 — c=0,1636; 6 — c=0,2201

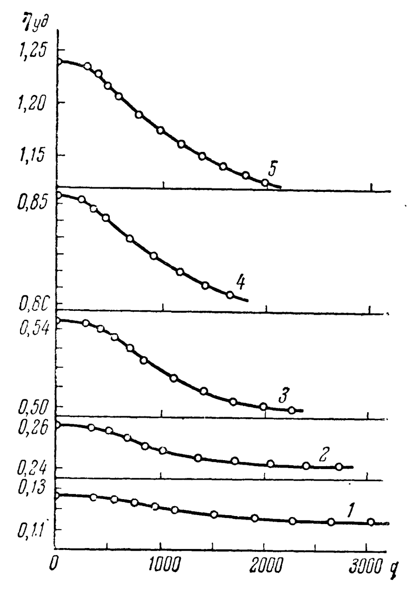


Рис. 203. Зависимость $\eta_{уд}$ от q для растворов полистирола в толуоле различных концентраций (c, г/100 мл) [33]

1 — c=0,0232; 2 — c=0,0562; 3 — c=0,1097; 4 — c=0,1636; 5 — c=0,2201

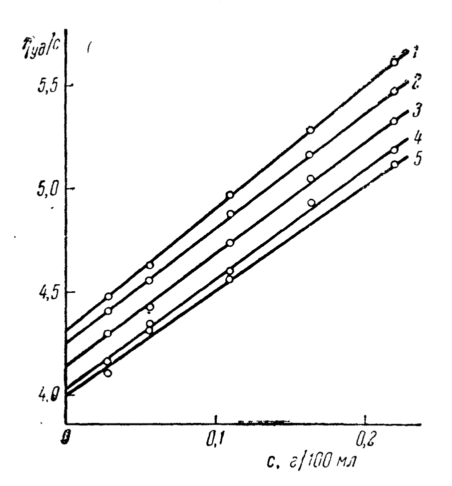


Рис. 204. Зависимость $\eta_{уд}/c$ от c при различных скоростях сдвига (q, сек$^{-1}$) [33]

1 — q=0; 2 — q=600; 3 — q=1000; 4 — q=1600; 5 — q=2000

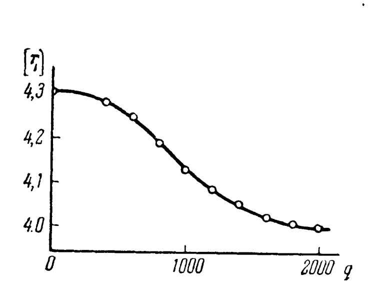


Рис. 205. Зависимость [η] от скорости сдвига q [33]

зависимости Pt от P для каждой концентрации (рис. 202), затем для каждого данного значения P и Pt вычисляют значения $\eta_{отн}$, $\eta_{уд}$ и q по уравнениям (23) и (24).

Строят график зависимости $\eta_{уд}$ от q (рис. 203). Затем для каждого q также строят график зависимости $\eta_{уд}/c$ от c (рис. 204), т. е. находят значения характеристической вязкости для каждого данного q. Затем строят зависимость $[\eta]$ от q (рис. 205).

Как видно из рис. 205, для раствора полистирола в толуоле [33] значения характеристической вязкости очень сильно зависят от скорости

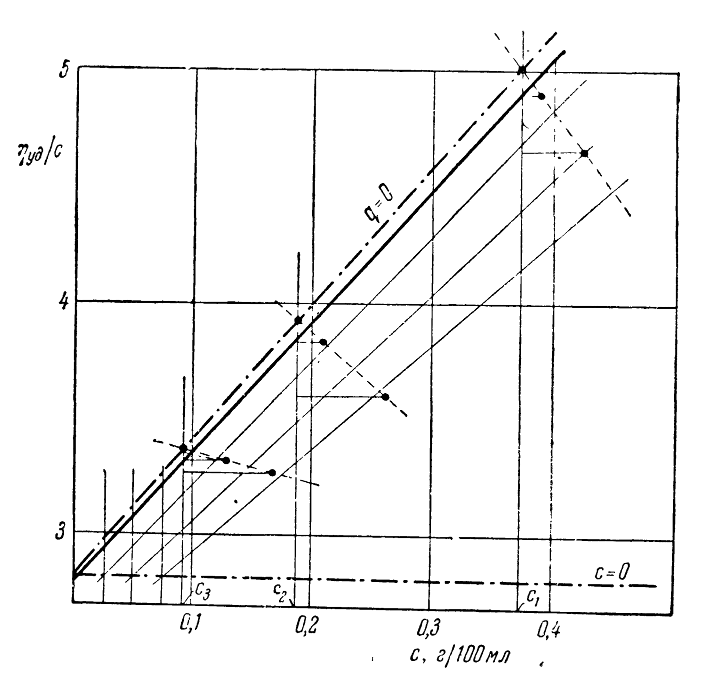


Рис. 206. Графический метод линейной экстраполяции для нахождения зависимости $[\eta]$ от q [39]

сдвига в широком диапазоне скоростей сдвига, причем значения $[\eta]$ увеличиваются с уменьшением скорости сдвига, что было показано также и другими авторами [34, 35].

При правильной экстраполяции к бесконечному разведению зависимость $[\eta]$ от q должна быть обусловлена исключительно свойствами отдельных изолированных макромолекул в растворе. Общее изменение вязкости раствора конечной концентрации является следствием как изменения взаимодействия между макромолекулами, так и изменения состояния отдельных макромолекул в поле градиента скорости [36].

Кун [37] и Саито [38] показали, что зависимость $[\eta]$ от q хорошо описывается следующим уравнением:

$$[\eta]_q = [\eta]_0(1 - aq^2 + bq^4 - cq^6 + \ldots), \tag{26}$$

где $[\eta]_q$ — характеристическая вязкость при скорости сдвига q; $[\eta]_0$ — характеристическая вязкость при скорости сдвига $q=0$; a, b, c — коэффициенты, зависящие от молекулярных параметров, т. е. от формы и размера молекулы.

Кроме приведенного выше способа нахождения зависимости $[\eta]$ от q, можно использовать метод Мусса и Таблино [39] (рис. 206). Они

предложили графический метод линейной экстраполяции вискозиметрических данных для учета поправки на градиент скорости истечения q. Этот метод аналогичен методу Зимма [40] для двойной линейной экстраполяции данных угловой и концентрационных зависимостей рассеяния света растворами полимера.

Метод Мусса и Таблино состоит в том, что на одном и том же графике строят ряд зависимостей $\eta_{уд}/c - (c + Kq)$ (K — коэффициент, выбранный для удобства расчета), полученных при различных q. Затем через точки, соответствующие одинаковым значениям q разных прямых $\eta_{уд}/c - c$, проводят прямые линии и находят точки пересечения этих линий с вертикальными линиями, соответствующими одинаковым концентрациям. Точки пересечения дают зависимость $(\eta_{уд}/c - c)_{q=0}$, экстраполяция которой к $c = 0$ дает искомую величину $[\eta]$. Авторы использовали этот метод для определения $[\eta]$ нефракционированного образца полиэтилена низкого давления в тетралине при 135°С путем экстраполяции $\eta_{уд}/c$ к $c \to$ и $q \to 0$.

г) Аномалии в зависимости вязкости от концентрации при больших разбавлениях

При изучении вязкости растворов полимеров при сильных разбавлениях (обычно при концентрациях ниже 0,1 *г*/100 *мл*, а иногда и при концентрациях до 0,6 *г*/100 *мл*) было обнаружено, что многие полимеры,

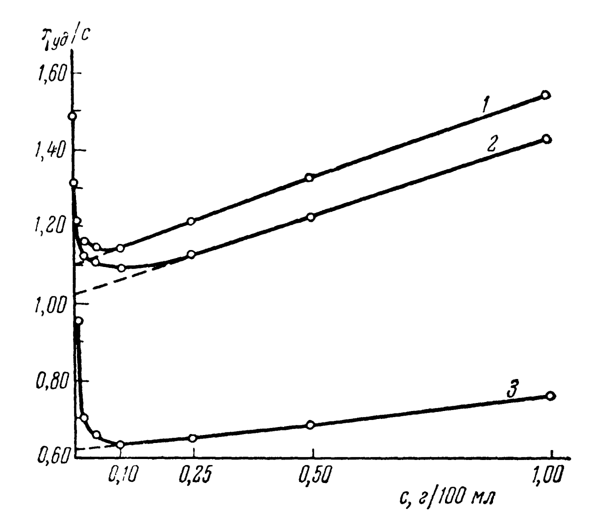


Рис. 207. Зависимость $\eta_{уд}/c - c$ для фракции полистирола в различных растворителях при 25°С [42]

1 — бензол; *2* — толуол; *3* — метилэтилкетон

начиная с некоторой «критической концентрации»[1] [2], показывают отклонение от линейности в ходе кривой зависимости $\eta_{уд}/c$ от c (рис. 207 и 208). На кривой появляются максимумы и минимумы, причины возникновения которых еще до конца не изучены.

Некоторые авторы [41—43, 56—58] объясняют аномалии в вязкости тем, что при больших разбавлениях (ниже критической концентрации) макромолекулярные клубки «раскручиваются», становятся более рыхлыми, что ведет к увеличению вязкости растворов.

[1] В 1930 г. Штаудингером было сделано предположение о существовании «прерывных» растворов. Концентрация, при которой раствор становится прерывным, т. е. молекулы не касаются друг друга и ведут себя как самостоятельные кинетические единицы, была названа «критической концентрацией».

Например, возникновение аномалий в вязкости полиэлектролитов, безусловно, связано с размерами и формой макромолекулярных клубков в растворе. В изоэлектрической точке эти аномалии исчезают.

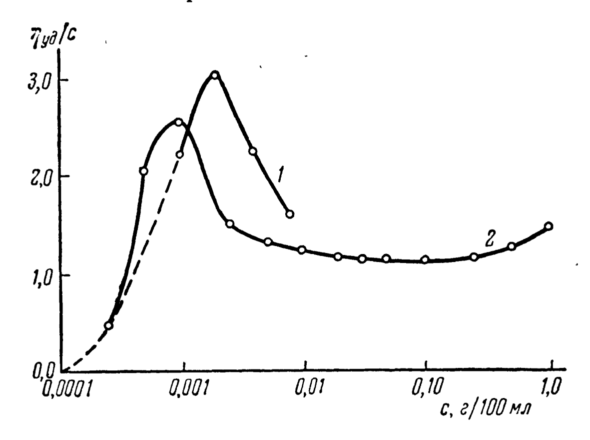


Рис. 208. Зависимость $\eta_{уд}/c - c$ для фракции полистирола в толуоле [42]

1 — при концентрировании раствора; 2 — при разбавлении раствора

Характер изменения формы молекулы при сильном разбавлении у полимеров был изучен многими авторами [42, 43, 56—58, 64—67]. Так, например, Бойер и Стритер [42] провели большую экспериментальную

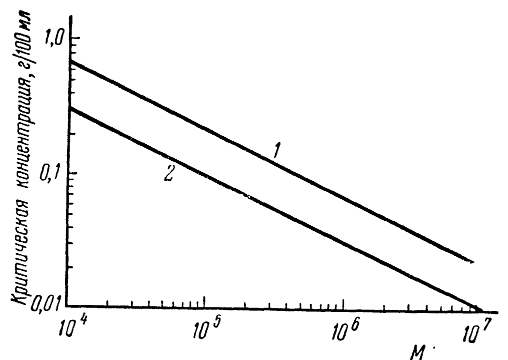


Рис. 209. Зависимость критической концентрации от молекулярного веса полистирола, молекулы которого имеют в растворе форму плотно упакованных хаотичных клубков [43]

1 — в метилэтилкетоне; 2 — в бензоле

работу с полистиролом в растворе бензола, толуола и метилэтилкетона и сделали заключение, что макромолекулярные клубки остаются тесно упакованными до концентрации примерно 0,1*г*/100 *мл* — критической концентрации. При дальнейшем разбавлении эти клубки все более и более «распутываются» (кривая $\eta^{уд}/c - c$ поднимается вверх; см. рис. 207). Очень часто для полного «распутывания» необходимо силовое воздействие на полимеры. Поэтому для получения прямой зависимости $\eta_{уд}/c—c$, перед измерением вязкости, растворы встряхивали на качалке в течение 8 час.

На примере полистирола в бензоле и метилэтилкетоне Бойером и Спенсером [43] была выведена зависимость для нахождения критической концентрации (рис. 209).

Исходя из данных Бойера и Спенсера [43], можно считать, что с увеличением молекулярного веса критическая концентрация уменьшается. То же самое было показано Ёрном [52]. Кроме того, Каваи и Саито [44] нашли, что минимум на экспериментальной кривой выравнивается по мере того, как уменьшается молекулярный вес полимера, т. е. минимум более резко выражен для полимеров с бо́льшим молекулярным весом. Также было показано, что рост приведенной вязкости с разбавлением сильнее в хороших растворителях, чем в плохих.

Байгелоу и Крагг [56, 58] нашли, на примере изучения вязкости и светорассеяния разбавленных растворов полистирола в смесях: поливинилацетат — бензол и поливинилацетат — бутанон (рис. 210), что минимум на кривой $\eta_{уд}/c$—c получается, если растворитель плохой для поливинилацетата и хороший для полистирола (бензол), а максимум — если растворитель плохой и для полистирола и для поливинилацетата (бутанон). Как видно из рис. 210, минимум на кривой зависимости асимметрии рассеяния от концентрации соответствует минимуму на кривой вязкости, а максимум — максимуму (точность при измерении светорассеяния меньше, чем при определении вязкости, поэтому максимум и минимум на кривой $\eta_{уд}/c$—c выражены резче).

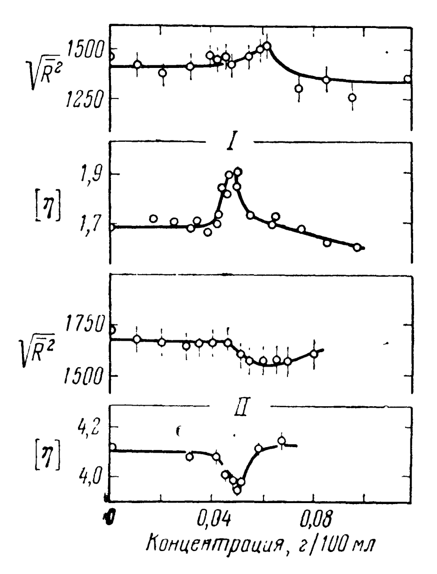


Рис. 210. Сравнение эффектов критической концентрации в светорассеянии и в вязкости [$(\bar{R}^2)^{1/2}$ — среднеквадратичное расстояние между концами цепи] [56]

I — в бутаноне; *II* — в бензоле

Капур и Гундиах [45, 64—66] изучали аномальные явления в вязкости растворов каучука, поливинилацетата, полистирола, полиметилметакрилата при сильном разбавлении. На основании большого числа опытов эти авторы пришли к тому же выводу: появление аномалий при сильном разбавлении следует объяснить раскручиванием макромолекулярных клубков. Они показали, что характер аномалий вязкости зависит от температуры.

Аномальные явления в вязкости связаны также и со степенью разветвленности полимерной молекулы. Батцер [48] на примере изучения растворов поливинилхлоридов в тетрагидрофуране показал, что в то время, как для линейных полимеров этого типа характерен прямой ход $\eta_{уд}/c$ — c, для разветвленных полимеров наблюдаются аномальные отклонения от прямой при концентрациях ниже 2 *г/л* (рис. 211 и 212). Аналогичные результаты получены для растворов полиэфиров в бензоле и хлороформе.

Серниа и Чиампа [41] нашли, что для раствора поливинилхлорида низкотемпературной полимеризации в циклогексаноне сохраняется линейная зависимость $\eta_{уд}/c$ от c в пределах концентрации 0,2—2,0 *г/л*. Для образцов высокотемпературной полимеризации, имеющих более разветвленные молекулы ($\bar{M}_n$ = 51 200 и 52 200) в области концентраций 1—1,5 *г/л* появляются отклонения от линейности (рис. 213 и 214).

Таким образом, характер хода кривой $\eta_{уд}/c$ — c при определении вязкости в очень разбавленных растворах может служить характеристикой разветвленности полимеров, но, вероятно, только для изученного класса полимеров и если для линейных образцов характерен прямой ход $\eta_{уд}/c$ — c [54].

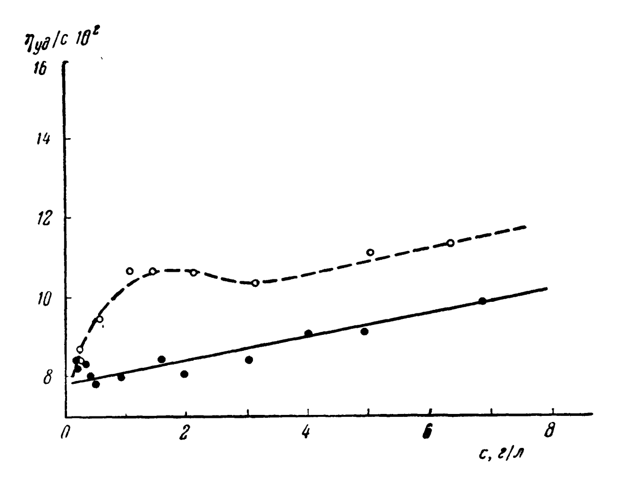


Рис. 211. Зависимость $\eta_{уд}/c - c$ для низкомолекулярной фракции поливинилхлорида в тетрагидрофуране при 20°C [48]:
○ — разветвленный полимер; ● — линейный полимер

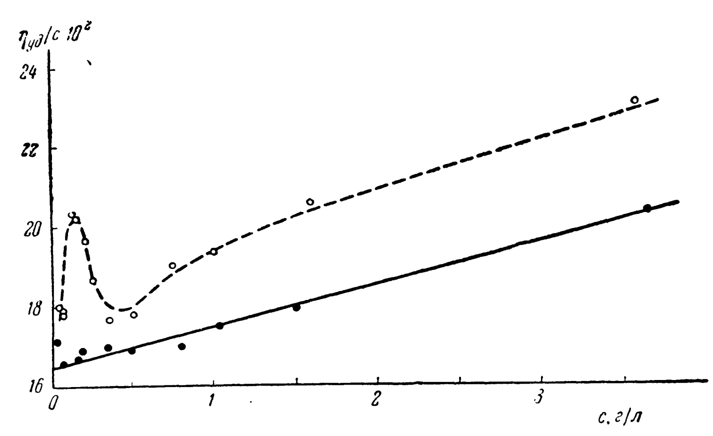


Рис. 212. Зависимость $\eta_{уд}/c - c$ для высокомолекулярной фракции поливинилхлорида в тетрагидрофуране при 20°C[48]:
— разветвленный полимер; ● — линейный полимер

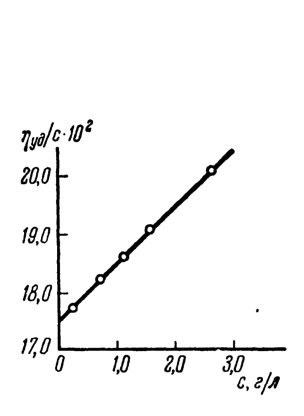


Рис. 213. Зависимость $\eta_{уд}/c - c$ для раствора поливинилхлорида в циклогексаноне (линейный полимер) [41]

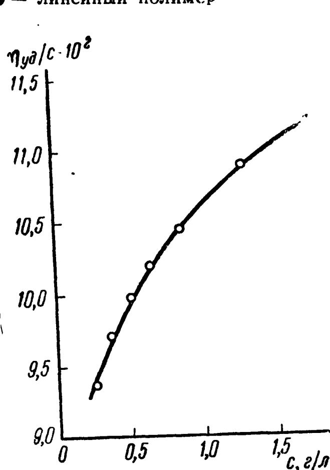


Рис. 214. Зависимость $\eta_{уд}/c - c$ для раствора поливинилхлорида в циклогексаноне (разветвленный полимер) [41]

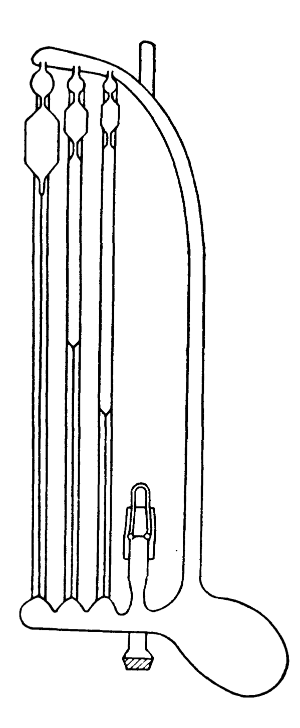


Рис. 215. Вискозиметр для определения аномалий в вязкости [51] стей сдвига [74]

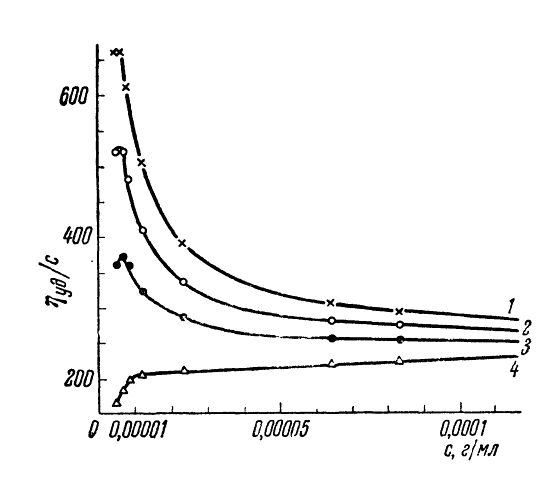


Рис. 216. Зависимость $\eta_{уд}/c - c$ для раствора полистирола в толуоле при различных диаметрах (d) капилляра вискозиметра [51]

1 — d = 0,2 *мм*; *2* — d = 0,3 *мм*; *3* — d = 0,5 *мм*; *4* — истинное значение

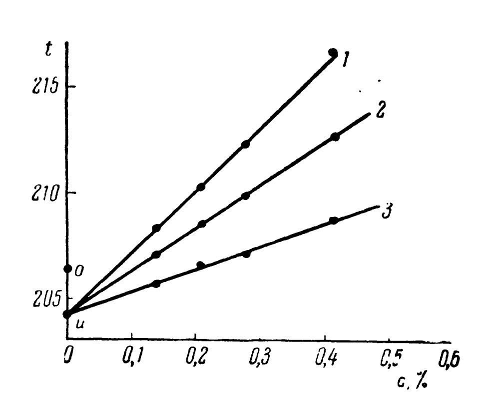


Рис. 217. Нахождение времени истечения растворителя [69]

1—3 — фракции одного и того же полимера; *и* — истинное время истечения растворителя; *о* — время истечения растворителя, найденное опытным путем

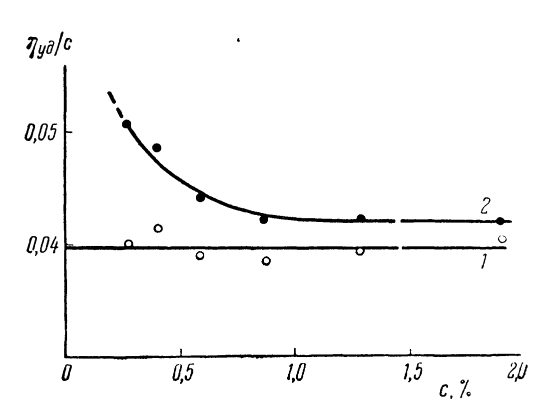


Рис. 218. Зависимость $\eta_{уд}/c - c$ [69]

1 — по данным, полученным с исправленным временем истечения растворителя; *2* — по данным, полученным с опытным временем истечения растворителя из капилляра вискозиметра

Наряду с теорией «раскручивания полимерных клубков» при сильном разбавлении, существует адсорбционная теория, которая объясняет возникновение аномальных явлений в вязкости адсорбцией полимера на стенках капилляра [46, 47, 48, 51, 52, 62].

Фендлер и др. [46] указывают, что в результате адсорбции молекул полимера на стенках капилляра может уменьшиться диаметр капилляра, и с другой стороны — уменьшиться концентрация раствора. Причем величина изменения вязкости от изменеиия диаметра капилляра больше, чем от изменения концентрации.

Ёрном [51, 52, 60] проведено изучение влияния адсорбции на ход кривой $\eta_{уд}/c$—c на специальном вискозиметре с тремя капиллярами различных диаметров (рис. 215).

Как видно на рис. 216, наибольшие аномалии наблюдаются для более узких капилляров, что позволяет учитывать влияние адсорбции полимера на стенках капилляра. Для этого необходимо провести измерение вязкости в вискозиметре с различными радиусами капилляров.

Тайнман и Херманс [55] также изучали влияние адсорбции полимера на стенках капилляра вискозиметра на значение $\eta_{уд}$. Ими для раствора поливинилацетата в толуоле была определена толщина адсорбционного слоя для ряда концентраций и исправлены значения $\eta_{уд}$ с учетом изменения, вследствие адсорбции, действительного диаметра капилляра. Кривая зависимости $\eta_{уд}/c$ — c, построенная по значениям $\eta_{уд}$, в которых учтено влияние адсорбции, монотонно снижалась с уменьшением c, в то время как пренебрежение этим фактором приводило к аномальному подъему кривой в области низких концентраций.

Бойер и Спенсер [43] на основании экспериментальных результатов предыдущих авторов указывают, что аномальные явления наблюдаются не только при изучении растворов вискозиметрическим методом, но и при определении скорости седиментации, осмотического давления и электрофоретической подвижности. Хорт и Ринфрет [59] наблюдали эффект критической концентрации в плотности и при измерении теплоты разбавления.

Таким образом, причин аномальных явлений в вязкости сильно разбавленных растворов много. С одинаковым основанием можно утверждать, что аномалии в вязкости растворов полимеров являются следствием адсорбции растворенного вещества на стенках капилляра вискозиметра и неточности в определении времени истечения раствора и растворителя. Кроме того, на появление аномалий влияет природа молекул полимера и растворителя.

Если при построении η $/c$ — c обнаруживается аномальный ход кривой. то для нахождения $[\eta]$ можно прямой участок на графике (от концентрации 0,1% и выше) проэкстраполировать на нулевую концентрацию, и, как обычно, точка пересечения прямой с осью ординат и будет $[\eta]$. Для более точного проведения прямой делают, согласно Мунку [69], следующее. Строят график зависимости t $_{-р}^{а}$ от c для различных фракций одного и того же полимера (рис. 217; *1—3*), т. е. находят истинное время истечения растворителя (u). Затем находят $\eta_{отн}$ (и $\eta_{уд}/c$) по исправленному значению $t_{р\text{-}}^{ля}$ и строят график зависимости $\eta_{уд}/c$ от c (рис. 218). Обычно, если кривая имеет только наклон вниз при низких концентрациях, она выпрямляется, если же кривая имеет максимум, она сглаживается неполностью. В этом случае следует, как описано выше, прямой участок на графике проэкстраполировать на нулевую концентрацию и найти $[\eta]$.

2. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ВИСКОЗИМЕТРАХ И МОНОСТАТАХ

а) Вискозиметры

Вискозиметры для определения вязкости растворов полимеров при низких температурах

Для определения вязкости растворов полимеров наибольшее распространение получили капиллярные вискозиметры Оствальда и Уббелоде (рис. 219, *а* и *б*). Вискозиметры Оствальда применяются, когда

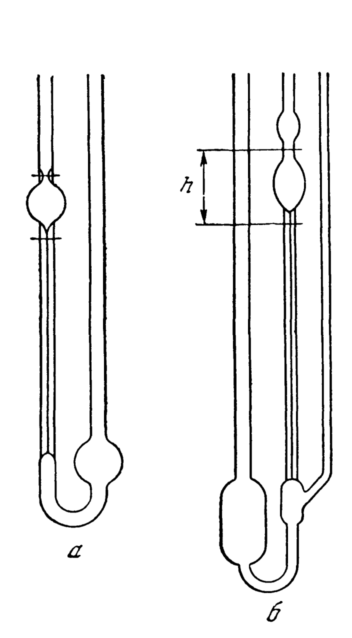


Рис. 219. Капиллярные вискозиметры [31]
а — вискозиметр Оствальда; *б* — вискозиметр Уббелоде

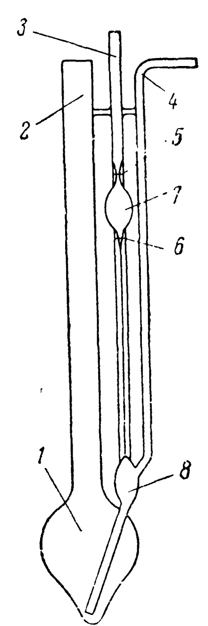


Рис. 220. Вискозиметр Уббелоде с висячим уровнем [70]

необходимо измерять вязкость при одной концентрации. Если нужно знать значение вязкости при нескольких концентрациях (с разбавлением исходного раствора), измерения удобнее проводить в вискозиметре Уббелоде (рис. 219, *б*, и 220). Введение третьей трубки *4* (рис. 220) прерывает поток раствора в конце капилляра (создается так называемый «висячий уровень»), поэтому давление столба жидкости, под которым происходит истечение, не зависит от уровня раствора в шарике *7*. При работе же с вискозиметром Оствальда необходимо заливать в вискозиметр строго одинаковые количества раствора (или растворителя), чтобы уровень его в шарике был всегда один и тот же. В случае применения вискозиметра Уббелоде это условие необязательно, и поэтому разбавление раствора можно проводить в самом вискозиметре. Определение вязкости растворов при нескольких концентрациях с применением вискозиметров Уббелоде и Оствальда, приведенных на рис. 219, требует значительного количества вещества. Поэтому лучше всего использовать видоизмененный вискозиметр Уббелоде с висячим уровнем (рис. 220) [70].

Видоизмененный вискозиметр Уббелоде [70]

При изготовлении вискозиметра необходимо соблюдать указанные ниже основные размеры и придерживаться предлагаемых практических рекомендаций. Это уменьшает источник ошибок при измерениях.

Длина капилляра 80—120 *мм*. Диаметр капилляра подбирается с таким расчетом, чтобы время истечения растворителя было не менее 100 и не более 200 сек. Емкость нижней колбочки (*1*) 30—50 *мл*, в зависимости от желаемого диапазона концентраций. Колбочка *1* имеет конусообразную форму. Нижний конец трубки *3*, через которую засасывается раствор или растворитель, расположен на расстоянии не более 2—3 *мм* ото дна колбочки. Емкость верхнего (*7*) и нижнего (*8*) шариков примерно 1 *мл*. Диаметр широкой трубки *2*— 12—14 *мм*. Диаметры трубок *3* и *4* — 5—6 *мм*.

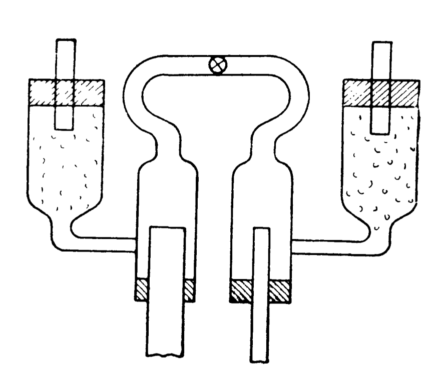


Рис. 221. Добавочная насадка к вискозиметрам Оствальда и Уббелоде [78]

Общая высота вискозиметра 200—250 *мм*. Метку *6* наносят на верхней расширенной части капилляра; диаметр расширенной части обычно в 2 раза больше внутреннего диаметра самого капилляра, но не более 1,3 и не менее 0,6 *мм*, длина расширенной части 8—10 *мм*. Метку *5* наносят на сужении всасывающей трубки. Диаметр суженной части должен быть больше, чем диаметр расширенной части капилляра на 30—50%. Для удобства надевания каучуковых трубок конец всасывающей трубки превышает широкую трубку на 15—20 *мм*. Конец воздушной трубки отгибают в сторону. Все три трубки укрепляют стеклянными перемычками в верхней части вискозиметра.

При необходимости вискозиметр может быть снабжен насадками для проведения определений в атмосфере инертных газов или под различным давлением. Если применяемый растворитель гигроскопичен, то можно применять насадку, показанную на рис. 221 [78]. Насадку одевают на трубку *2* и *3* (см. рис. 220); на трубку *4* надевают аналогичную одинарную насадку. Для работы с инертными газами применяют насадку, показанную на рис. 223 (см. стр. 304).

Опыт работы с вискозиметром указанной конструкции показал, что он сравнительно прост для изготовления, удобен и практичен в работе, требует небольшого количества вещества и мало времени.

Для определения вязкости растворов при 5—10 концентрациях достаточно приготовить первоначально 3—5 *мл* раствора наивысшей концентрации, для чего в большинстве случаев достаточно иметь ~0,05 *г* полимера.

После определения времени истечения раствора наивысшей концентрации раствор последовательно разбавляют для следующих определений. Разбавление производят непосредственно в колбочке вискозиметра предварительно профильтрованным и выдержанным при температуре измерений растворителем; после перемешивания и небольшой выдержки в термостате (10—15 мин.) можно проводить следующее определение.

Пример определения вязкости в вискозиметре Уббелоде с висячим уровнем (см. рис. 220)

Пипеткой на 10 *мл* берут 8 *мл* растворителя и заливают в трубку *2*. Оставляют стоять на 15—20 мин. для термостатирования. По истечении этого времени 2-3 раза засасывают растворитель в трубку *3* выше верхней метки. Затем засасывают еще раз и измеряют по секундомеру время истечения растворителя в трубке *3* от верхней (*5*) до нижней (*6*) метки. Определение повторяют 5-6 раз. При засасывании растворителя в трубку *3* трубку *4* закрывают. При определении времени истечения все трубки открыты.

Затем растворитель выливают, а вискозиметр промывают и сушат. Отдельно в колбочке с притертой пробкой готовят 5—7 *мл* раствора исследуемого вещества концентрации 1 *г*/100 *мл*. После того, как вискозиметр высохнет и исследуемое вещество полностью растворится, раствор быстро профильтровывают через фильтр № 1 или 2 в другую колбочку. Затем той же пипеткой, которой отмеряют растворитель, забирают 4 *мл* раствора и заливают в вискозиметр через трубку *2*. Вискозиметр оставляют стоять на 15—20 мин. для термостатирования. Затем несколько раз засасывают раствор в трубку *3* выше верхней метки и измеряют время истечения этого раствора от верхней до нижней метки (так же, как измеряли время истечения растворителя). Затем в вискозиметр добавляют рассчитанное количество растворителя, предварительно профильтрованного через фильтр № 1 или 2. Через трубку пробулькивает азот или воздух для перемешивания раствора. Раствор оставляют стоять на 15—20 мин. для термостатирования; затем измеряют время истечения раствора, как описано выше. Снова добавляют растворитель и снова повторяют описанные выше операции. И так 5—6 раз. Результаты опыта сводят в таблицу:

Время истечения раствора, t_1	Время истечения растворителя, t_0	$\frac{t_1}{t_0} = \eta_{отн}$	$\eta_{отн} - 1 = \eta_{уд}$	$\frac{\eta_{уд}}{c} = \eta_{пр}$	c, *г*/100 *мл*

По найденным значениям $\eta_{уд}/c$ строят график зависимости $\eta_{уд}/c$—c. Точка пересечения прямой с осью ординат и есть $[\eta]$ — характеристическая вязкость.

Вискозиметры для определения вязкости растворов полимеров при высоких температурах

Рядом авторов были предложены специальные вискозиметры для работы при высоких температурах [71, 72]. Эти вискозиметры снабжены очень герметичными пробками и кранами и погружаются в термостат с хорошо контролируемой температурой. В качестве термостатирующих жидкостей могут быть применены глицерин (для температур ниже 100° С), силиконовые масла или паровая баня [72].

Ниже приводятся конструкции вискозиметров для высоких температур (до 180°С), предложенные Менчиком [71] и Харнесом [72].

Вискозиметр Менчика (рис. 222) [71]

С вискозиметром Менчика можно работать на воздухе и в атмосфере инертного газа (рис. 222). При работе в атмосфере инертного газа необходимо применять дополнительные краны (см. рис. 223).

Методика работы на этом вискозиметре в обычных условиях следующая: вискозиметр помещают в термостат, наполненный глицерином или силиконовым маслом. Затем в трубку *А* через воронку, которая доходит почти до фильтра *Б* засыпают сначала навеску вещества, а затем заливают отмеренное количество растворителя, так, чтобы исходная концентрация вещества была примерно 1 *г*/100 *мл*. После этого закрывают трубки *В* и *Г* и через трубку *Е* и фильтр *Б* несколько раз засасывают раствор немного выше шарика *Д*, до полного растворения исследуемого вещества (трубка *Г* служит для слива раствора из вискозиметра и для промывки вискозиметра; раствор отсасывают насосом из трубки *Г*). Трубка *В* служит для того, чтобы раствор и растворитель вытекали из вискозиметра под одним и тем же давлением.

После того как вещество полностью растворилось, раствор засасывают немного выше верхней метки на шарике *Д*, при этом трубки *В* и *Г* закрыты. Измеряют время истечения раствора от верхней до нижней метки шарика *Д*.

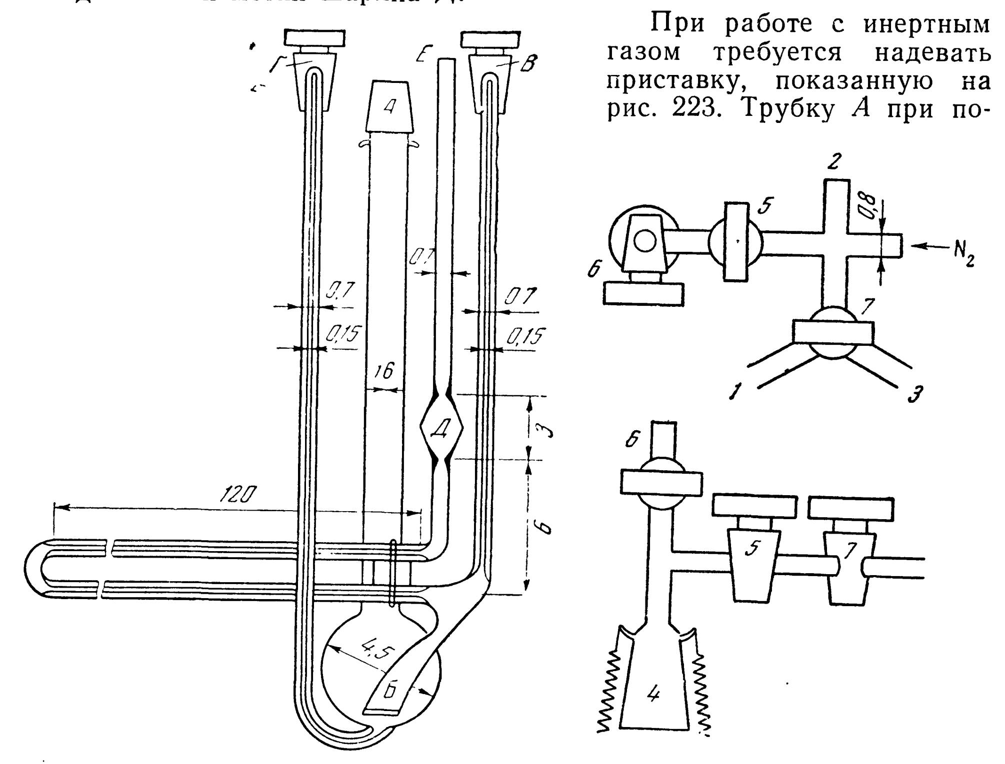


Рис. 222. Вискозиметр Менчика для высоких температур [71]

Рис. 223. Насадка к вискозиметру Менчика для работы с инертным газом [71]

При работе с инертным газом требуется надевать приставку, показанную на рис. 223. Трубку *А* при помощи спирали соединяют со шлифом *4*. Посредством поливинилхлоридной трубки отвод *1* соединяют с трубкой *Е*, отвод *2* — с трубкой *В*. Трубку *3* соединяют с жидкостным затвором, который на рисунках не приведен. При наполнении вискозиметра раствором кран *5* открывают, а кран *7* ставят в положение, при котором трубки *1* и *3* соединены, при этом кран *2* закрыт.

При измерении времени истечения раствора или растворителя кран *7* ставят в такое положение, чтобы он соединял *1* и *2*, и затем открывают кран *2*.

Вискозиметр перед измерением можно промыть инертным газом. Для этого кран *5* закрывают, а кран *6* открывают. Кран *2* можно или открыть или закрыть.

Раствор для измерения готовят либо в отдельном сосуде, либо в самом вискозиметре.

Термостат изготовлен из металла и имеет стеклянные окна для наблюдения размером 11×10 *см*.

Вискозиметр Харнеса (рис. 224) [72]

Модифицированный вискозиметр Уббелоде *9* помещают в сосуд с нагревателем *10*. Вискозиметр имеет три трубки, одна из которых (*12*) служит для наполнения, другая (*13*) — для измерения времени истече-

ния и третья (*14*) — для поддержания в вискозиметре постоянного давления. Все три трубки снабжены шлифами. Вискозиметр укрепляют в крышке термостатирующего сосуда так, чтобы трубка для измерения находилась в строго вертикальном положении. Термостатирующий сосуд наполняют парами соответствующего растворителя, так что температура в вискозиметре колеблется в пределах ±0,05° С.

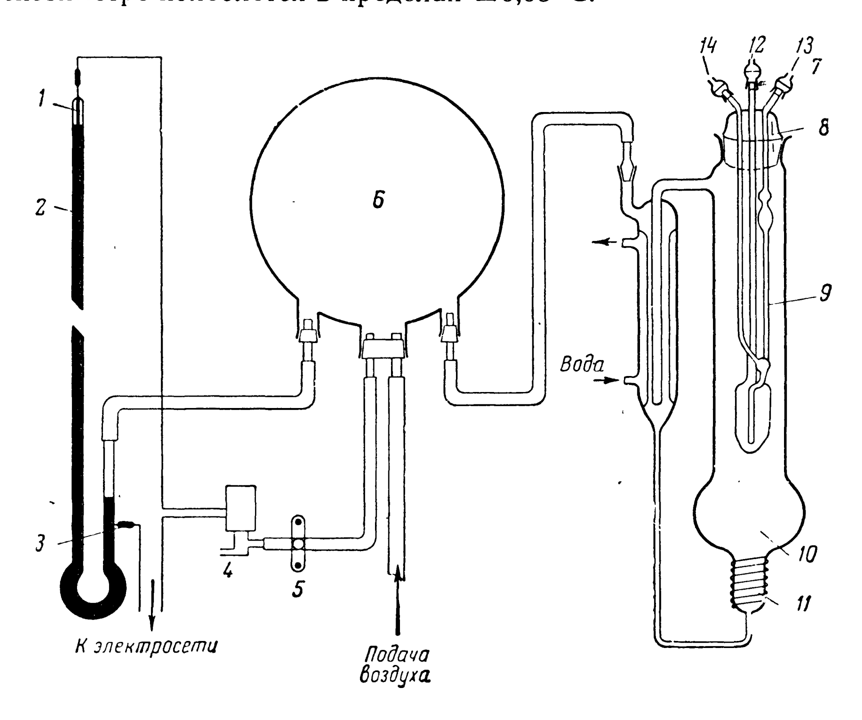


Рис. 224. Вискозиметр для высоких температур [72]

1 — верхний вольфрамовый контакт; *2* — ртутная колонка; *3* — нижний вольфрамовый контакт; *4* — магнитный клапан; *5* — винтовой зажим; *6* — буферный сосуд емкостью 10 *л*; *7* — колпачок; *8* — устройство, обеспечивающее вертикальное положение вискозиметра; *9* — вискозиметр Уббелоде; *10* — паровая баня; *11* — нагреватель из проволоки; *12*—*14* — трубки вискозиметра

Давление пара в термостатирующем сосуде поддерживается и контролируется при помощи устройства (*1, 2* и *3*), приведенного на рис. 224. Ртутная колонка приводит в движение магнитный клапан *4*. При помощи сжатого воздуха в термостатирующем сосуде поддерживается давление около 780 *мм*.

Вискозиметр для непрерывного определения вязкости [*76*]

Описываемый ниже вискозиметр предназначен для непрерывного и автоматического контроля производства. Прибор (рис. 225) состоит из основной трубки *А*, соединенной с измерительными трубками *Б*. Жидкость при помощи насоса *В* засасывается из резервуара *Г* и нагнетается через компенсатор *Д*, змеевиковый теплообменник *Е* и трубку *А* опять в резервуар. Части *А*, *Б* и *Е* помещены в термостат *Ж*, снабженный нагревательным устройством, термометром, терморегулятором и пропеллерной мешалкой *З*.

Шкала измерительных трубок предварительно градуируется по растворам полимеров с известной вязкостью.

Для обеспечения постоянства расхода жидкости следует применять в насосе вискозиметра мотор синхронного типа. Прибор позволяет

определить вязкость жидкостей с большой точностью по данным расхода жидкости и показаниям пьезометров или манометра, присоединенного к концам измерительных трубок.

Точность показаний описанного выше вискозиметра проверялась по измерениям вязкости касторового масла, водного раствора глицерина и хлопкового масла при разных температурах. Измеренная вязкость

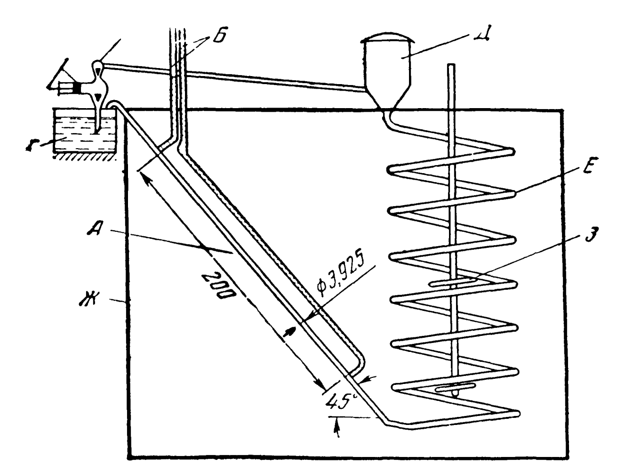


Рис. 225. Вискозиметр для непрерывного определения вязкости [76]

этих жидкостей лежала в пределах от 20 до 658 *спз*. В использованном вискозиметре основная трубка имела диаметр 3,925 *мм*, длину 200 *мм* и была расположена под углом 45°.

Результаты измерений позволили установить, что отклонения показаний описываемого вискозиметра от показаний вискозиметра Оствальда — Пинкевича и литературных данных находятся в пределах 0,5—3,9%. Расхождения отдельных показаний при повторных измерениях не превышали 0,3—0,4%, что свидетельствует о достаточно хорошей воспроизводимости результатов.

При необходимости измерять маленькие значения вязкости, например вязкость разбавленных растворов полимеров, можно измерительные трубки *Б* заменить на капиллярные трубки.

Вискозиметры для определения вязкости растворов полимеров при различных скоростях сдвига

Для изучения строения и формы молекул полимера в растворе очень часто используют зависимость значения характеристической вязкости от скорости сдвига. Чтобы найти эту зависимость, необходимо применять очень точную аппаратуру. Различными авторами были предложены самые разнообразные конструкции вискозиметров [33, 36, 73, 74]. Можно работать как на горизонтальных (рис. 226), так и на вертикальных

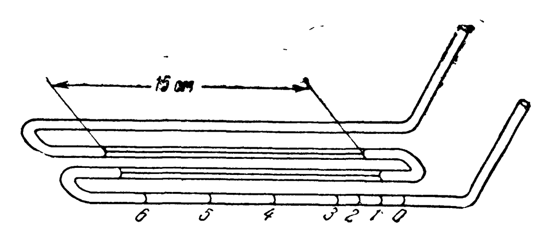


Рис. 226. Горизонтальный капиллярный вискозиметр [33]

капиллярных (рис. 227) вискозиметрах. Вискозиметр Менчика [75] (рис. 228) представляет собой сочетание горизонтального и вертикального вискозиметров.

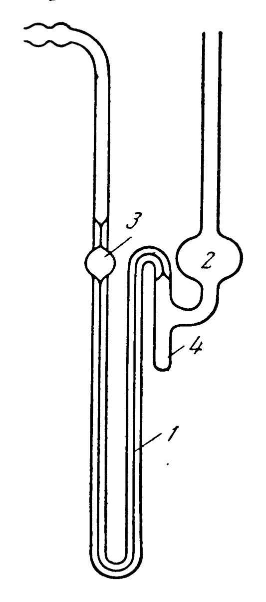
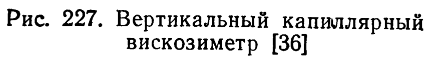


Рис. 227. Вертикальный капиллярный вискозиметр [36]


1 — капилляр; *2* — буферный объем; *3* — измерительный шарик; *4* — отстойник

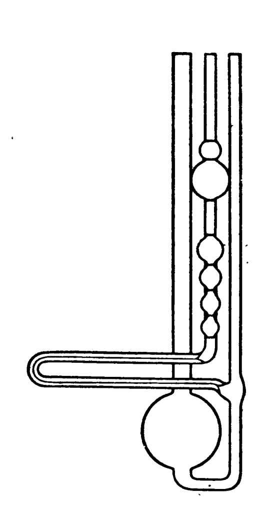


Рис. 228. Капиллярный вискозиметр Менчика для измерения зависимости [η] от *q* [75]

Вискозиметр для определения вязкости при малой скорости сдвига

Если необходимо проводить изучение поведения раствора полимера при низких градиентах скорости, т. е. при очень низком давлении, необходимо тщательно подходить к выбору вискозиметра. Клессон и Ломандер [74] предложили изготовлять вискозиметр не с шариками (так как при малом давлении надо использовать очень маленькие шарики и, следовательно, вносится большая ошибка из-за влияния поверхностного натяжения), а с относительно широкими цилиндрическими трубками, связанными с капилляром (рис. 229).

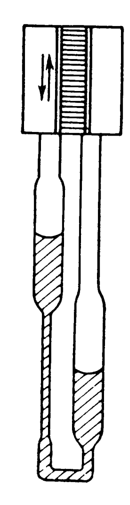


Рис. 229. Вискозиметр для измерения малых скоростей сдвига [74]

При использовании вместо шариков цилиндрических трубок можно легко проследить движение мениска при помощи чувствительной измерительной

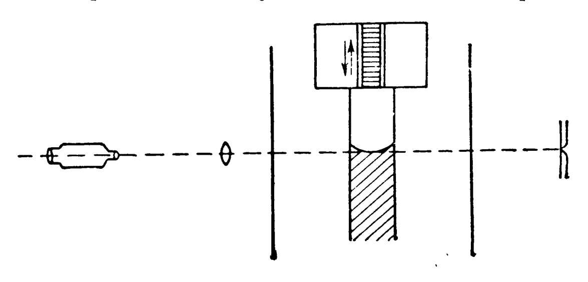


Рис. 230. Схематическое изображение нахождения уровня мениска в вискозиметре для малых скоростей сдвига [74]

системы (рис. 230). Вискозиметр хорошо прикрепляют на пластинке и помещают в термостат. При использовании вискозиметра такого типа можно измерить давление сдвига порядка 0,6—120 *мм* высоты жидкости с точностью измерения 0,5%. Величина градиента скорости сдвига (у стенки капилляра) при этих значениях давления сдвига зависит от размера капилляра вискозиметра и вязкости измеряемой жидкости. Обычно на вискозиметре такого типа можно измерять скорости сдвига в диапазоне от 0,2 до 200 $сек^{-1}$. При особо тщательных измерениях можно измерять скорость сдвига ниже 0,2 $сек^{-1}$.

Вискозиметр для определения вязкости при большой скорости сдвига

Измерение больших значений скоростей сдвига также требует применения специального вискозиметра. На рис. 231 приведен вискозиметр, предложенный Клессоном и Ломандером [73]. На этом вискозиметре

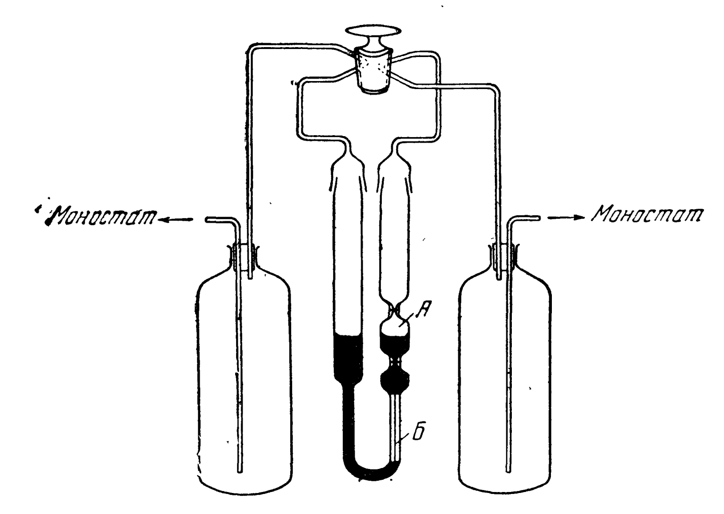


Рис. 231. Вискозиметр для измерения больших скоростей сдвига [73]

можно измерять градиенты скорости сдвига вплоть до 150 000 $сек^{-1}$. Размеры этого вискозиметра следующие: объем шарика *А* — 7 *мм*, длина капилляра *Б* — 10 *см*, его радиус — 0,1 *мм*.

б) Моностаты

Изменение градиента скорости сдвига в капиллярном вискозиметре может быть обнаружено и вычислено по изменению давления сдвига. Для этой цели используются моностаты любого типа и манометры.

На рис. 232 [73] и 233 [33] приведены два типа моностатов. Моностат, который показан на рис. 232, Клессон и Ломандер [73] использовали для измерения больших скоростей сдвига.

Моностат состоит из трех U-образных трубок, наполненных ртутью. Две боковые U-образные трубки содержат каждая три платиновых контакта и служат в качестве моностатов для высокого и низкого давления, соответственно. Центральная U-образная трубка служит манометром, и при ее помощи можно определить положение мениска. Для этого сзади центральной трубки укрепляется шкала.

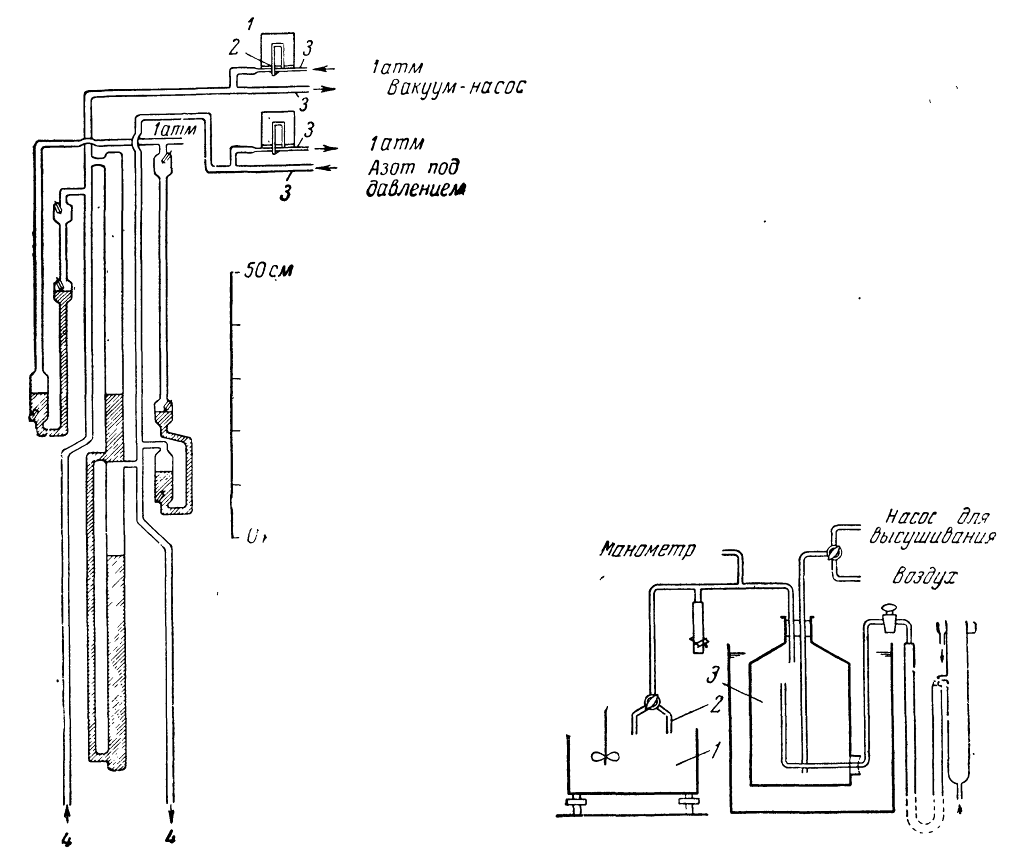


Рис. 232. Прибор для измерения больших скоростей сдвига [73]

1 — электромагнит; *2* — резиновая трубка; *3* — капилляры; *4* — трубки, соединенные с вискозиметром

Рис. 233. Схематическое изображение моностата для измерения скорости сдвига в горизонтальном вискозиметре [33]

1 — термостат, в котором закреплен вискозиметр; *2* — кран; *3* — буферная склянка

Рис. 234. Моностат Мунка [69]

Кроме того, можно использовать простые по конструкции моностаты, например, предложенный Мунком (рис. 234) [69] или моностат, в котором давление поддерживается автоматически [78].

3. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ТЕРМОСТАТАХ

При измерении вязкости раствора на капиллярном вискозиметре необходимо термостатирование вискозиметра. Финогенов [77] предложил термостат, колебания температуры в котором не превышают 0,0005° С. При измерении вязкости при невысоких температурах термостат можно наполнять дистиллированной водой, при высоких — глицерином или силиконовым маслом.

Схема термостата приведена на рис. 235. В обычный термостатный бак *1* с мешалкой *5*, двумя нагревателями *3* и толуоловым терморегулятором или ртутным контактным термометром *6* помещают другой бачок *9* емкостью ~3 *л*. Термостатная жидкость в большом баке омывает маленький бачок со всех сторон, а также и сверху. В маленький бачок

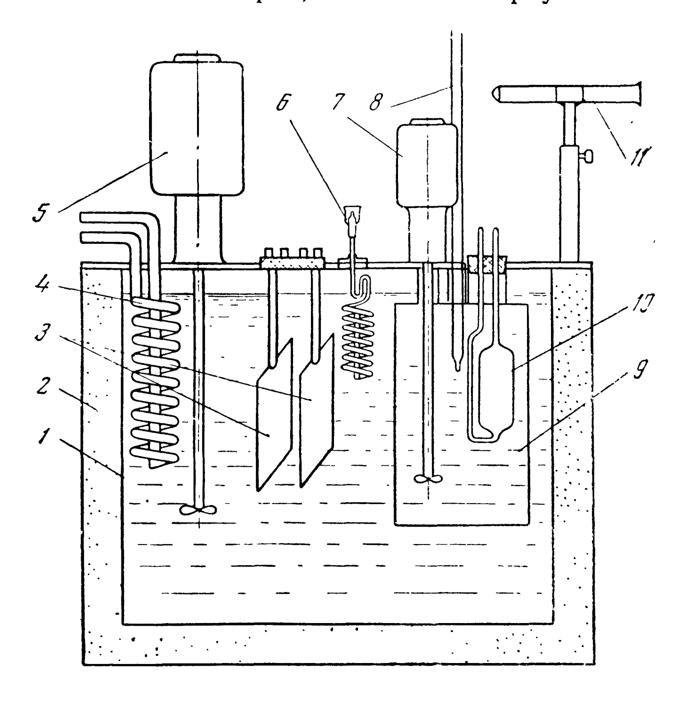


Рис. 235. Общая схема термостата [77]

1 — наружный бак; *2* — изоляция; *3* — нагревательные элементы; *4* — охлаждающий змеевик; *5* — мешалка; *6* — контактный термометр; *7* — мешалка; *8* — термометр Бекмана; *9* — внутренний (рабочий) бачок; *10* — вискозиметр (осмометр); *11* — микроскоп

также заливают термостатную жидкость. В этот бачок через трубки вводят мешалку, термометр Бекмана и вискозиметр. (Этот же термостат можно использовать и в осмометрии.)

Нагреватели имеют форму тонких пластин и изготовляются из нихромовой проволоки, изолированной тонкими пластинами из слюды, запаянной в никелевую жесть, и отличаются малой инерционностью. Оба нагревателя, каждый мощностью в 200 *вт*, регулируются при помощи трансформаторов. Ток в одном из нагревателей подбирается

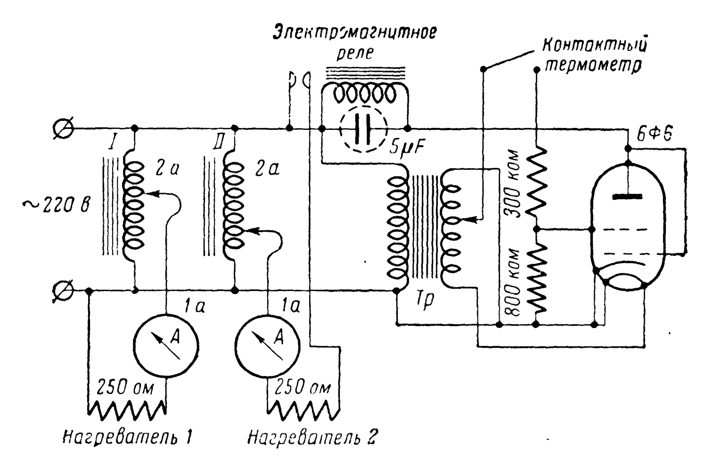


Рис. 236. Схема терморегулирования термостата [77]

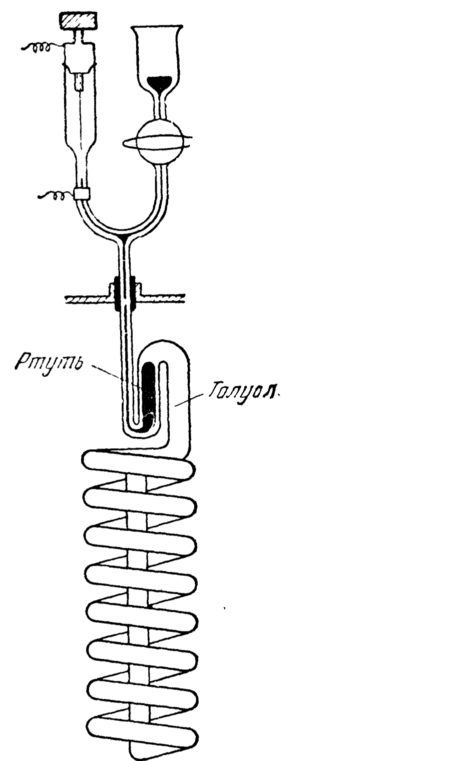
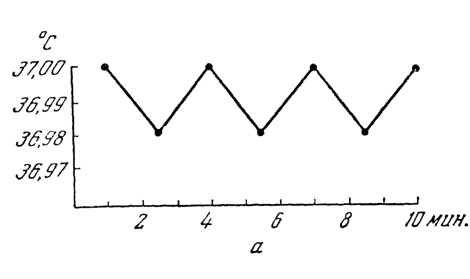


Рис. 237. Ртутно-толуоловый контактный термометр [77]



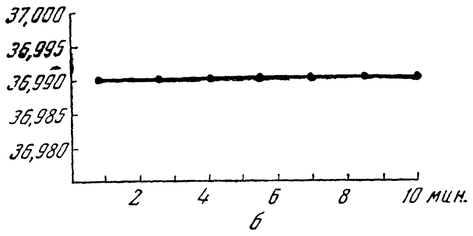


Рис. 238. Кривые температур [77]

а — в наружном баке; *б* — во внутреннем баке

таким образом, чтобы количества тепла, выделяемого им, немного нехватало для поддержания требуемой температуры. Второй нагреватель управляется терморегулятором через реле, а ток в нем подбирается так, чтобы периоды включения и выключения реле были примерно одинаковыми. Схема терморегулирования термостата приведена на рис. 236.

Одной из важных частей термостата является контактный термометр, как ртутный (выпускается отечественными заводами), так и ртутно-толуоловый (рис. 237).

Ртутно-толуоловый контактный термометр подготавливают к работе следующим образом: змеевик, сифон и капилляры, изготовленные из стекла, заполняют до воронок толуолом при температуре, немного выше рабочей. Затем в воронки наливают ртуть. При охлаждении системы до температуры, немного ниже рабочей, граница между ртутью и толуолом перемещается и должна находиться у верхнего колена сифона. В одном из капилляров имеется впай платиновой проволоки. Из этой же платиновой проволоки для тонкой регулировки температуры на микрометрическом винте делают контакт. Более грубую предварительную регулировку осуществляют при помощи крана на втором капилляре. Трубки, заполненные толуолом, так погружают в термостатную жидкость, что на воздухе остаются лишь тонкие капилляры со ртутью.

В начале опыта оба нагревателя включают на полную мощность. Включают и мешалку. Кран контактного термометра должен быть закрытым. После достижения требуемой температуры трансформаторы устанавливают по предварительно найденным показаниям амперметров. Как видно из рис. 238, температура во внешнем баке колеблется в пределах ±0,01° С, а во внутреннем (рабочем) поддерживается с точностью до ±0,0005° С. Контроль за температурой во внутреннем баке осуществляют по термометру Бекмана при помощи микроскопа, укрепленного на штативе.

Для работы с температурами ниже комнатной во внешний термостат вставляют змеевик (см. рис. 235, *4*), который соединяют с источником холода.

При измерении обычных значений вязкости (когда не изучаются аномальные явления в вязкости, влияние скорости сдвига на величину вязкости) вполне достаточна точность температуры ±0,01° С. Поэтому в таких случаях не обязательно использовать внутренний бачок. Если внешний бачок имеет изоляцию (см. рис. 235, *2*), то в передней и задней стенках бачка делают стеклянные окна. Если рабочая температура не очень высокая, внешний бачок можно изготовить целиком из стекла.

Литература

1. H. Staudinger, W. Heuer. Ber., **63**, 222 (1930).
2. Г. Штаудингер. Высокомолекулярные соединения. Л., ОТНИ, Химтеорет, **1935**, стр. 124, 188.
3. H. Mark. J. Am. Chem. Soc., **65**, 2319 (1943).
4. R. Howink. J. Prakt. Chem., **157**, 15 (1940).
5. L. H. Cragg. J. Colloid. Science, **1**, 261 (1946).
6. International Union of Pure and Applied Chemistry. J. Polymer Science, **8**, 257 (1952).
7. A. Einstein. Ann. Physik., **17**, 549 (1905); **19**, 289, 371 (1906); **34**, 591 (1911).
8. P. J. Flory. Principles of Polymer Chemistry. New York, 1953, p. 614.
9. С. Я. Френкель. Высокомолек. соед., **2**, 731 (1960).
10. H. Kuhn, W. Kuhn. J. Polymer Science, **5**, 519 (1950); **9**, 1 (1952).
11. P. Doty. Coll. Czechoslov. Chem. Comm., **22**, 5 (1957).
12. J. G. Kirkwood, I. I. Riseman. J. Chem. Phys., **16**, 565 (1948).
13. P. Debye, A. M. Bueche. J. Chem. Phys., **16**, 576 (1948).
14. P. J. Flory, T. G. Fox. J. Am. Chem. Soc., **73**, 1904, 1915 (1951).
15. О. Б. Птицын, Ю. Е. Эйзнер. ЖФХ, **32**, 2464 (1958).
16. W. R. Krigbaum, D. Carpenter. J. Phys. Chem., **59**, 1166 (1955).
17. C. Rossi, U. Bianchi, E. Bianchi. Makromol. Chem., **41**, 32 (1960).
18. С. А. Павлова, С. Р. Рафиков. Высокомолек. соед., **1**, 624 (1959).

19. U. Bianchi, V. Magnasco. J. Polymer Science, **41**, 177 (1959).
20. U. Bianchi, V. Magnasco, C. Rossi. Ricerca Scient., **28**, 1412 (1958).
21. M. L. Huggins. J. Am. Chem. Soc., **64**, 2716 (1946).
22. W. Heller. J. Colloid Science, **9**, 547 (1954).
23. G. V. Schulz, F. Blaschke. J. Prakt. Chem., **158**, 130 (1941).
24. G. V. Schulz, G. Sins. J. Prakt. Chem., **161**, 161 (1943).
25. L. H. Cragg, J. A. Manson. J. Polymer Science, **9**, 265 (1952).
26. D. J. Pollack, L. J. Elyash, T. W. Dewitt. J. Polymer Science, **15**, 335 (1955).
27. F. Bueche. J. Chem. Phys., **22**, 1570 (1954).
28. I. G. Kirkwood, R. J. Plock. J. Chem. Phys., **24**, 665 (1956).
29. H. A. Scheraga, J. T. Edsall, J. O. Gadd. J. Chem. Phys., **19**, 1101 (1951).
30. A. Peterlin. J. Polymer Science, **8**, 621 (1952).
31. Цянь Жэнь-юань. Определение молекулярных весов полимеров. М., ИЛ, 1962.
32. H. Croepelin. Kolloid. Z., **47**, 294 (1929).
33. T. Kuroiwa. Bull. Chem. Soc. Japan, **29**, 164 (1956).
34. L. J. Sharman, R. H. Sonesa, L. H. Cragg. J. Appl. Phys., **24**, 703 (1953).
35. J. Schurz. Makromol. Chem., **12**, 127 (1954).
36. О. В. Каллистов. ЖТФ, **29**, 70 (1959).
37. W. Kuhn, H. Kuhn. Helv. chim. Acta, **28**, 1533 (1945); J. Polymer Science, **5**, 519 (1950).
38. N. Saito. J. Phys. Soc. Japan, **6**, 302 (1951).
39. C. Mussa, V. Tablino. Polymer, **1**, 266 (1960).
40. B. H. Zimm. J. Chem. Phys., **16**, 1093 (1948).
41. Von E. Cernia, C. Ciampa. Makromol. Chem., **16**, 177 (1955).
42. D. J. Streeter, R. F. Boyer. J. Polymer Science, **14**, 5 (1954).
43. R. F. Boyer, R. S. Spencer. J. Polymer Science, **5**, 375 (1950).
44. T. Kawai, K. Saito. J. Polymer Science, **26**, 213 (1957).
45. S. L. Kapur, S. Gundiah. J. Colloid Science, **13**, 170 (1958).
46. H. G. Fendler, H. Rohleder, H. A. Stuart. Makromol. Chem., **18/19**, 383 (1956).
47. O. E. Öhrn. J. Polymer Science, **19**, 199 (1956).
48. H. Batzer. Makromol. Chem., **12**, 145 (1954).
49. W. Knappe H. Lange. Kolloid. Z., **179**, 97 (1961).
50. H. Terajama. J. Polymer Science, **19**, 181 (1956).
51. O. E. Öhrn. J. Polymer Science, **17**, 137 (1955).
52. O. E. Öhrn. Acta chem. Scand., **8**, 1303 (1954).
53. F. H. Kapadia. Makromol. Chem., **16**, 238 (1955).
54. Z. Mančik, I. Lanikova. Makromol. Chem., **14**, 118 (1954).
55. C. A. F. Tuijnman, J. J. Hermans. J. Polymer Science. **25**, 385 (1957).
56. C. C. Bigelow, L. H. Cragg. J. Polymer Science, **32**, 187 (1958).
57. C. C. Bigelow, L. H. Cragg. Canad. J. Chem., **36**, 199 (1958).
58. L. H. Cragg, C. C. Bigelow. J. Polymer Science, **24**, 429 (1957).
59. A. Horth, M. Rinfret. J. Am. Chem. Soc., **77**, 503 (1955).
60. O. E. Öhrn. Arkiv kemi, **12**, 397 (1958).
61. H. Umstätter. Makromol. Chem., **12**, 94 (1954).
62. O. E. Öhrn. Makromol. Chem., **25**, 205 (1958).
63. W. R. Moore, I. Russel. J .Colloid Science, **8**, 243 (1953).
64. S. Gundiah, S. L. Kapur. Makromol. Chem., **42**, 127 (1960).
65. S. L. Kapur, S. Gundiah. J. Polymer Science, **26**, 89 (1957).
66. S. Gundiah, S. L. Kapur. J. Scient. Indust. Res., **17B**, 330 (1958).
67. H. Umstätter. Makromol. chem., **25**, 199 (1958).
68. А. А. Берлин, Б. П. Лиогонький, В. П. Парини. Высокомолек. соед., **2**, 689 (1960).
69. P. Munk. Coll. Czechoslov. Chem. Comm., **25**, 2715 (1960).
70. С. Р. Рафиков. Высокомолек. соед., **1**, 1558 (1959).
71. Z. Menčik. Chemický průmysl, **1**, 24 (1958).
72. A. A. Harness. J. Polymer Science, **19**, 92, 591 (1956).
73. S. Claesson, U. Lohmander. Makromol. Chem., **44—46**, 461 (1961).
74. S. Claesson, U. Lohmander. Makromol. Chem., **18/19**, 310 (1956)
75. Z. Menčik. Chem. listy svazek, **49**, 1598 (1955).
76. Х. Ташпулатов. Зав. лаб., **21**, 612 (1955).
77. П. А. Финогенов. ЖТФ, **20**, 481 (1950).
78. В. В. Коршак, С. Р. Рафиков. Введение к изучению высокомолекулярных соединений. М.— Л., Изд-во АН СССР, 1946, стр. 127, 139.

Глава X

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕСОВ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРОВ, ОСНОВАННЫЕ НА ИЗУЧЕНИИ ИХ РАЗЛИЧНЫХ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ[1]

В основе наиболее широко распространенных физических методов определения молекулярных весов полимеров лежит изучение свойств разбавленных растворов. Методы, подробно рассмотренные в предыдущих главах — вискозиметрический, осмометрический, криоскопический, эбулиоскопический, седиментационный, оптический (по светорассеянию в растворах) — являются типичными примерами.

Необходимым условием для применения любого из этих методов определения молекулярного веса является образование достаточно разбавленного раствора полимера. Однако далеко не всегда можно подобрать удобный с экспериментальной точки зрения растворитель, да и сам процесс растворения полимера во многих случаях не очень желателен. Поэтому неоднократно делались попытки определения молекулярного веса полимеров непосредственно в его реальном состоянии (без растворения).

Следует сразу же заметить, что для определения молекулярного веса может быть использовано любое физическое свойство полимера, зависящее от длины макромолекулы. Отсюда вытекает принципиальная возможность создания многих физических методов определения молекулярного веса полимеров без их растворения. Однако до настоящего времени подобного рода методы не получили широкого распространения, хотя их преимущество очевидно.

Более подробно пока разработаны механические методы определения молекулярных весов линейных полимеров, на которых следует остановиться более подробно.

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА АМОРФНЫХ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРОВ ПО ИХ ТЕМПЕРАТУРЕ ТЕКУЧЕСТИ

Как было показано [1, 2] на примере полиизобутилена, температура текучести T_f быстро возрастает с повышением степени полимеризации, в то время как температура стеклования T_g (за исключением первых членов полимергомологического ряда) от нее не зависит. Это позволило [1—5] разработать метод определения молекулярных весов аморфных линейных полимеров по величине температуры текучести или, что оказалось удобнее, по разности температур текучести и стеклования $T_f - T_g$.

[1] Глава написана проф. Г. Л. Слонимским.

В основе метода лежит определение термомеханической кривой полимера [1, 2, 6, 7], т. е. температурной зависимости деформации, развивающейся под действием постоянного напряжения в течение определенного промежутка времени. По термомеханической кривой отсчитываются условные температуры T_f и T_g. Было показано экспериментально [1, 2] и выведено теоретически [3, 5], что между степенью полимеризации P и разностью температур $T_f - T_g$ существует простое соотношение:

$$\lg P = A + B\frac{T_f - T_g}{C + (T_f - T_g)}, \tag{1}$$

где A, B и C — постоянные величины для всего данного полимергомологического ряда.

Эти постоянные, в принципе, могут быть определены из температурной зависимости вязкости низших полимергомологов, но практически их легко можно вычислить по известным температурам текучести и стеклования трех полимергомологов, молекулярные веса которых найдены другим методом. Для полимергомологического ряда полиизобутиленов формула (1) имеет следующий конкретный вид [1, 2]:

$$\lg P = 1{,}35 + 6{,}7\frac{T_f - T_g}{263 + (T_f - T_g)}. \tag{2}$$

При помощи формулы (2) можно определять молекулярные веса поли изобутиленов в интервале молекулярных весов от нескольких тысяч до многих миллионов. При этом следует учитывать зависимость T_f и T_g от режима испытания, что делает возможным использование приведенных в формуле (1) значений констант A, B и C только при измерениях T_f, произведенных в определенном режиме деформации (напряжение сжатия ~ 1 *кГ/см*^{2}; длительность действия напряжения 10 сек.), при котором температура стеклования полиизобутилена равна — 65°. При измерениях в других режимах деформации константы A, B и C будут другими.

Следует также заметить, что формула (1) выведена теоретически для монодисперсных полимеров, в то время как формула (2) получена на основе исследований полидисперсных полиизобутиленов, степень полимеризации которых определялась вискозиметрическим методом. К сожалению, влияние полидисперсности в этом случае исследовано не было.

Естественно, что описанный метод определения молекулярных весов пригоден только для линейных полимеров, так как пространственно структурированные полимеры не способны к течению.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА ПО РЕЛАКСАЦИОННЫМ ДАННЫМ

Уже давно было известно, что изотермическая релаксация механических напряжений σ при постоянной деформации, а также изотермическое развитие деформации ε под действием постоянного напряжения (ползучесть) в случае аморфных полимеров могут быть представлены как результат наложения друг на друга множества различных одновременно протекающих релаксационных процессов, каждый из которых характеризуется либо своим временем релаксации τ_i (процесс релаксации напряжения):

$$\sigma(t) = \sum_i \sigma_i = \sum_i \sigma_{0i} e^{-\frac{t}{\tau_i}}, \tag{3}$$

либо временем запаздывания θ_i (ползучесть):

$$\varepsilon(t) = \sum_i \varepsilon_i + \frac{\sigma}{\eta} t = \sum_i \varepsilon_{oi} (1 - e^{-\frac{t}{\theta_i}}) + \frac{\sigma}{\eta} t, \quad (4)$$

где t — время; η — вязкость полимера; σ_{oi} и ε_{oi} — константы, не представляющие интереса для наших целей.

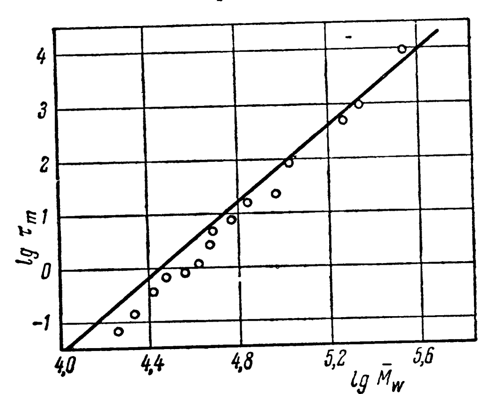


Рис. 239. Зависимость между логарифмом максимального времени релаксации $\lg\tau_m$ (в минутах) и логарифмом средневесового молекулярного веса $\lg M_w$ полистирола при 115°С (см. [8])

Было показано теоретически [3, 5], что максимальное время релаксации τ_m, а также максимальное время запаздывания θ_m при заданной температуре однозначно связаны с молекулярным весом полимергомологов, и по мере его увеличения они быстро возрастают. Это позволило указать [5] на возможность определения молекулярных весов полимеров путем измерения максимального времени релаксации.

Этот метод получил большое развитие в более поздних, по-видимому, независимых исследованиях [8], в которых было показано, что между τ_m (в сек.), абсолютной температурой T и средневесовой степенью полимеризации $\bar{P}_w$ существует сравнительно простая связь:

$$\lg \tau_m = \lg A - 17{,}44 \frac{T - T_g}{51{,}6 + T - T_g} + 3{,}4 \lg \bar{P}_w, \quad (5)$$

где T_g — температура стеклования; $\lg A$ — постоянная, равная —0,52 для полиизобутилена, —0,70 для полистирола и +0,86 для поливинилацетата.

В качестве примера на рис. 239 приведены соответствующие данные для полистирола.

Этот метод определения молекулярных весов пригоден в широком интервале их значений, от немногих десятков тысяч до миллиона. Расширение интервала связано только с расширением техники измерения очень медленных (порядка 10 мин. и более) и быстрых (порядка 1 сек. и менее) релаксационных процессов.

Определение τ_m производится на основании экспериментальных данных по релаксации напряжения при постоянной величине деформации и постоянной температуре. Как видно из формулы (3), при условии $t > \tau_m$ приближенно реализуется линейная зависимость между $\lg\sigma(t)$ и t:

$$\lg \sigma(t) = \lg \sigma_{om} - \frac{1}{\tau_m} \lg e \cdot t, \qquad (t > \tau_m). \quad (6)$$

Следовательно, на основании результатов измерений напряжения в процессе его релаксации, нужно построить график в координатах $\lg \sigma(t)$ и t; на этом графике (при достаточно больших значениях времени) найти переход от криволинейной его части к прямолинейной и по наклону последней, равному $-\frac{1}{\tau_m} \lg e$, вычислить τ_m; далее при помощи формулы (5) вычислить молекулярный вес.

Следует заметить, что определение молекулярного веса принципиально возможно не только по релаксации напряжения, но и по любой другой релаксационной зависимости, позволяющей найти максимальное время релаксации или максимальное время запаздывания.

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА ПОЛИМЕРОВ ПО ИХ ВЯЗКОСТИ

Известно, что вязкость полимеров быстро возрастает по мере увеличения длины макромолекулы. Еще в 1940 г. исследование расплавов сравнительно низкомолекулярных полиэфиров (на основе адипиновой кислоты и декаметиленгликоля) привело к выводу [9], что между вязкостью расплава η и средневесовой степенью полимеризации $\overline{P}_w$ существует простая связь:

$$\lg\eta = -6{,}40 + \frac{1897}{T} + 0{,}1764\sqrt{\overline{P}_w}, \qquad (7)$$

где T — абсолютная температура.

В результате детальных исследований было показано [10], что и для многих других полимергомологических рядов существуют аналогичные зависимости.

Было показано, что для достаточно высокомолекулярных расплавленных полимеров зависимость вязкости η от средневесового молекулярного веса $\overline{M}_w$ несколько отличается от зависимости (7), применимой только к началу полимергомологического ряда. Так, например, было найдено для расплавленного полистирола [10]:

$$\lg\eta = -13{,}40 + 3{,}40\lg\overline{M}_w \quad (T = 490^\circ) \qquad (8)$$

и для полиизобутилена [10, 11]:

$$\lg\eta = -15{,}85 + \frac{5{,}6\cdot10^5}{T^2} + 3{,}40\lg\overline{M}_w, \qquad (9)$$

где T — абсолютная температура.

Формула (8) была проверена в интервале значений $\overline{M}_w$ от 50 000 до 500 000, а формула (9) — от 17 000 до 1 480 000. В случае более низких значений $\overline{M}_w$ зависимости (8) и (9) должны быть заменены на другие.

Не останавливаясь на ранних исследованиях зависимости вязкости еще более высокомолекулярных полиизобутиленов от молекулярного веса и температуры (см., например, [12]), показавших возможность определения очень больших значений молекулярных весов полимеров по их *истинной вязкости*, приведем формулу, суммирующую итоги всех исследований в этой области [13]:

$$\lg\eta = 3{,}4\lg\overline{P}_w - \frac{8{,}86\,(T - T_s)}{101{,}6 + (T - T_s)} + D, \qquad (10)$$

где η — вязкость полимера; $\overline{P}_w$ — средневесовая степень полимеризации; T — абсолютная температура; D и T_s — постоянные, характеризующие полимергомологический ряд.

Значения T_s (в °K) для некоторых полимеров приведены ниже [14, 15]:

Полиизобутилен	243	Поливинилацеталь	380
Полиметилакрилат	378	Полистирол	408—418
Полиметилметакрилат	431—435	Поливинилхлорид	393—396
Поливинилацетат	349—351	Натуральный каучук	247—251

Величины константы D для разных полимеров сильно различаются и надежно установленных значений пока не имеется.

Из формулы (10) следует, что η зависит от средневесовой степени полимеризации следующим образом:

$$\eta = \bar{P}_w^{3,4} \cdot f(T), \tag{11}$$

где $f(T)$ для данного полимергомологического ряда является функцией одной только температуры. Отсюда вытекает, что при известных значениях истинной вязкости η_1 и средневесовой степени полимеризации $(\bar{P}_w)_1$ хотя бы одного полимергомолога можно определить средневесовую степень полимеризации $(\bar{P}_w)_2$ любого другого полимергомолога измерением его истинной вязкости η_2 при той же температуре. Действительно, из (11) следует соотношение:

$$\frac{\eta_2}{\eta_1} = \left[\frac{(\bar{P}_w)_2}{(\bar{P}_w)_1}\right]^{3,4} \tag{12}$$

или

$$(\bar{P}_w)_2 = (\bar{P}_w)_1 \cdot \left(\frac{\eta_2}{\eta_1}\right)^{1/3,4} = (\bar{P}_w)_1 \cdot \left(\frac{\eta_2}{\eta_1}\right)^{0,294}. \tag{13}$$

При этом следует помнить, что формула (10), а следовательно, и формулы (11) — (13) верны для всего полимергомологического ряда, за исключением низкомолекулярных членов.

4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА ПОЛИМЕРОВ ПРИ ПОМОЩИ ДИНАМИЧЕСКИХ МЕХАНИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

При динамических деформациях высокоэластических полимерных материалов обычно развиваются только обратимые высокоэластические деформации, обусловленные перемещениями сегментов макромолекул. Эти деформации определяются поэтому, как правило, только характеристиками сегментов макромолекул и, следовательно, не зависят от молекулярного веса макромолекул в целом.

Тем не менее, при повышении температуры до значений, лежащих несколько ниже температуры текучести T_f, становятся слегка заметными также и необратимые перемещения макромолекул, т. е. текучесть полимера. В этом особом случае динамические деформации становятся чувствительными к молекулярному весу полимера и могут быть использованы для его определения.

Так, например, при свободных крутильных колебаниях высокоэластического полимерного стержня наблюдается затухание амплитуды колебаний, обусловленное релаксационными явлениями (запаздыванием деформации). Мерой затухания может служить так называемый логарифмический декремент затухания δ, определяемый соотношением

$$\delta = \ln \frac{A_n}{A_{n+1}}, \tag{14}$$

где A_n и A_{n+1} — амплитуды двух последовательных колебаний.

Это затухание особенно велико в переходной области температур между стеклообразным и высокоэластическим состояниями. Следовательно, выше температуры стеклования затухание колебаний должно уменьшаться при нагревании. Зависимость затухания от температуры, по упомянутой причине, должна быть одинаковой для всех достаточно высокомолекулярных полимергомологов. Однако при дальнейшем нагревании, когда температура тела начнет приближаться к температуре текучести полимера, убывание затухания колебаний должно смениться быстрым его возрастанием вследствие возникновения необратимых деформаций (текучести).

Поскольку температура текучести зависит от молекулярного веса полимера, возрастая вместе с ним, то переход от убывания затухания к его

возрастанию, т. е. минимум затухания, должен смещаться к тем более высокой температуре, чем выше молекулярный вес полимера.

Кроме того, минимальная величина логарифмического декремента затухания δ_{min} должна быть тем меньше, чем при более высокой температуре начинается возрастание затухания.

Итак, логарифмический декремент затухания в интервале температур между T_g и T_f должен по мере нагревания проходить через минимум, имеющий тем более низкое значение и лежащий при тем более высокой температуре, чем выше молекулярный вес полимера.

Экспериментальное исследование, выполненное для полистирола [16], полностью подтверждает зависимость δ_{min} от температуры и молекулярного веса. Анализ экспериментальных данных позволил вывести для полистирола простую зависимость:

$$\overline{M}_n = \delta_{min}^{-1,9} \cdot 10^5, \qquad (15)$$

где $\overline{M}_n$ — среднечисловой молекулярный вес.

Формула (15) проверена для значений $\overline{M}_n$ в пределах от 87 000 до 1 100 000.

Совершенно очевидно, что аналогичные зависимости могут быть получены и для других аморфных линейных полимеров при условии, что температура текучести может быть достигнута без химического изменения полимера. Легко понять также, что для определения молекулярного веса полимеров можно использовать температурные зависимости любых характеристик динамических механических потерь в эластичных полимерах, если в процессе нагревания будет достигнут переход от релаксационных потерь к потерям при вязком течении. Эти возможности измерения молекулярных весов пока почти не изучены.

Другим динамическим механическим методом определения молекулярного веса является измерение скорости звука в исследуемом материале. В этом методе используется различие скоростей звука при его прохождении вдоль цепной молекулы и между цепными молекулами. Оно возникает вследствие резкого отличия сил химического взаимодействия, определяющих скорость звука в первом случае, от межмолекулярных сил, играющих основную роль во втором случае. Поскольку пути звука внутри цепных молекул и между ними зависят от длин молекул (чем длиннее молекула, тем реже должна происходить передача звука от одной молекулы к другой), то скорость звука в теле, составленном из цепных молекул, зависит от их молекулярного веса.

К сожалению, уже при очень низких степенях полимеризации (порядка 10) влияние дальнейшего повышения молекулярного веса на скорость звука практически лежит ниже пределов ошибок измерения. Таким образом, в отличие от метода, оценивающего молекулярный вес по затуханию механических колебаний, метод, основанный на измерении скорости звука, фактически для высокополимеров не пригоден, хотя может с успехом применяться для оценки молекулярного веса олигомеров.

5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА ПОЛИМЕРОВ ПРИ ПОМОЩИ СПЕКТРАЛЬНЫХ, ЭЛЕКТРОНОМИКРОСКОПИЧЕСКИХ И ДРУГИХ ФИЗИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Если концевые группы цепной макромолекулы существенно отличаются от ее остальных звеньев по своему составу и строению, то возникает ряд возможностей физического определения числа концевых групп, а следовательно, и молекулярного веса полимера (ср. гл. VIII).

Преимуществом физических методов является возможность определения молекулярного веса полимера в его реальном состоянии. При этом нет необходимости не только в растворимости полимера, но даже и его способности к течению. Следовательно, эти методы пригодны даже

для таких нерастворимых и неплавких полимеров, как, например, полимеры с очень жесткими цепными молекулами, если только их концевые группы обладают отличительными физическими особенностями.

Определение молекулярного веса полимеров физическими методами по концевым группам пока развито очень мало и поэтому имеет смысл остановиться лишь на некоторых принципах развития этих методов.

Большую группу возможностей открывает количественный спектральный анализ. Действительно, если по какой-либо области спектра может быть определена концентрация концевых групп, то этим задача решается. Здесь возможно применение оптической спектроскопии в любой области спектра (инфракрасной, видимой, ультрафиолетовой), а также различных методов радиоспектроскопии, например, протонного магнитного резонанса, в зависимости от конкретного типа концевых групп. Учитывая высокую точность спектральных методов, можно ожидать, что в дальнейшем с их помощью удастся определять более высокие молекулярные веса, чем в случае применения химических методов.

В качестве совсем иного применения спектральных методов можно указать на интересную возможность определения числа сопряженных двойных связей в случае, например, цепных молекул, содержащих полиеновые участки. Сущность метода состоит в использовании зависимости наиболее длинноволновой границы поглощения света λ_{max} в системах с последовательностями сопряженных двойных связей от числа сопряженных связей [17]. Чем длиннее цепь сопряжений, тем больше λ_{max}.

При этом следует иметь в виду, что полученные значения степени полимеризации дают длину цепей сопряжения, которые могут быть лишь частью длинных цепных макромолекул. Однако и это, само по себе, представляет большой интерес, например при исследовании полупроводниковых свойств полимеров. Если же цепь сопряжений проходит через всю макромолекулу, то найденное значение будет одновременно и степенью полимеризации макромолекулы.

Естественно, что спектральные методы могут применяться и для растворов полимеров.

Из других методов физического определения концевых групп следует указать на возможность применения для этой цели исследования диэлектрических свойств, если концевые группы отличаются от остальных звеньев цепной макромолекулы своей полярностью.

В заключение упомянем возможность определения молекулярного веса полимеров путем прямого подсчета числа молекул в поле зрения электронного микроскопа [18]. Этот метод в настоящее время пригоден только в случае очень высоких молекулярных весов, порядка миллиона и более. Его применение иногда возможно при твердом состоянии полимера (например, в случае кристаллических протеинов [19]), но обычно все же требуется растворимость полимера, так как изготовляемый для рассмотрения в электронном микроскопе препарат представляет собой нанесенную на подложку и высушенную каплю разбавленного раствора полимера. После удаления растворителя на подложке остаются отдельные макромолекулы, которые можно сосчитать и, зная исходную концентрацию раствора, вычислить молекулярный вес. Для лучшей видимости желательно введение в состав макромолекул тяжелых атомов, сильно рассеивающих электроны, а также применение других методов контрастирования изображения.

Перечисленными методами не исчерпываются, конечно, все физические методы определения молекулярного веса полимеров в их реальном состоянии. Цель этой главы состояла в беглом обзоре лишь наиболее разработанных в настоящее время методов и указании возможности развития новых, пока еще почти совсем не применяющихся физических методов.

Литература

1. Т. И. Соголова. Кандидатская диссертация. Физико-химический ин-т им. Л. Я. Карпова, Москва, 1947.
2. В. А. Каргин, Т. И. Соголова. ЖФХ, **23**, 530 (1949).
3. Г. Л. Слонимский. Докторская диссертация. Физико-химический ин-т им. Л. Я. Карпова, Москва, 1947.
4. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский. ДАН СССР, **62**, 242 (1948).
5. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский. ЖФХ, **23**, 563 (1949).
6. Т. И. Соголова, Г. Л. Слонимский. Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева, **6**, 389 (1961).
7. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский. Краткие очерки по физико-химии полимеров. Изд-во МГУ, 1960, стр. 39.
8. A. V. Tobolsky. Properties and structure of Polymers. J. Wiley a. Sons. London, 1960, p. 314—319.
9. P. J. Flory. J. Am. Chem. Soc., **62**, 1057 (1940).
10. T. G. Fox, P. J. Flory. J. Am. Chem. Soc., **70**, 2384 (1948).
11. T. G. Fox, P. J. Flory. J. Phys. Chem., **55**, 221 (1951).
12. В. А. Каргин, Т. И. Соголова. ЖФХ, **23**, 555 (1949).
13. A. V. Tobolsky. Properties and structure of Polymers. J. Wiley a. Sons. London, 1960, p. 87.
14. Т. Фокс, С. Гратч, С. Лошек. Реология; гл. 12 (Теория и приложения). М., ИЛ, 1962.
15. J. D. Ferry. Viscoelastic properties of polymers. J. Wiley a. Sons. London, 1961, p. 228.
16. W. P. Cox, R. A. Isaksen, E. H. Merz. J. Polymer Science, **44**, 150 (1960).
17. М. В. Волькенштейн. Строение и физические свойства молекул. М.— Л., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 539.
18. A. G. Nasini, G. Ostacoli, G. Saini, G. Maldifassi, L. Tossarelli. Ricerca Science, Suppl., **A25**, 432 (1955).
19. R. W. G. Wyckoff. Electron Microscopy, Interscience Publishers. New York — London, 1949.

21 Зак. № 5567

Константы *K* и *a* в уравнении $[\eta] = KM^a$

в — вязкость; д — диффузия; к — концевые группы; кр — криоскопия; о — осмометрия; с — светорассеяние; сед — седиментация в ультрацентрифуге; э—эбулиоскопия
н — нефракционированный; ф — фракционированный

Полимер	Растворитель	$K \cdot 10^4$	a	Температура, С°	Состояние полимера	Метод	$M \cdot 10^{-3}$	Литературная ссылка
			Карбоцепные	полимеры				
Полиэтилен	Декалин	3,378	0,738	70	ф	кр; о	2,6—35,0	[24]
»	»	6,8	0,675	70	ф	о	До 200	[25]
»	»	10,5	0,63	100	ф	с; о	23,0—35,0	[26]
»	»	4,6	0,73	135	ф	с	25,0—640	[27]
»	»	6,2	0,70	135	ф	с	30,0—300,0	[28]
»	»	5,3	0,725	135	ф	с	121,0—625	[29]
»	Ксилол	0,31	0,81	100	ф	о	160,0	[30]
»	»	1,76	0,83	105	ф	о	11,2—180,0	[31]
»	»	1,65	0,83	105	ф	с	125,0—1376,0	[32]
»	»	1,76	0,83*	105	ф	с	10,0—200,0	[33]
»	Тетралин	8,3	0,63	75	ф	э	0,5—10,0	[34]
»	»	8,8	0,635	80	ф	о	До 200	[25]
»	»	1,62	0,83	105	ф	с	125,0—1376,0	[32]
»	»	2,36	0,78	120	—	с	50,0—1100	[35]
»	»	5,1	0,725	130	ф	э; о	3,75—100,0	[36]
»	»	4,6	0,725	130	ф	с	121,0—625,0	[29]
»	α-Хлорнафталин	4,3	0,67	125	ф	с	48,0—950,0	[37]
Полипропилен	Декалин	1,58	0,77	135	ф	о	20,0—400,0	[38]
»	»	1,00	0,80	135	ф	с	100,0—1100	[39]
»	Ксилол	9,6	0,63	85	ф	о	—	[40]
»	Тетралин	0,80	0,80	135	ф	о	40,0—650,0	[41]
»	Толуол	9,6	0,63	85	ф	о	—	[40]
»	α-Хлорнафталин	0,49	0,80	145	ф	о	40,0—650,0	[41]
Полиизобутилен	Бензол	10,7	0,50	24	—	о	0,5—3200	[46]
»	Диизобутилен	0,318	1,0	20	—	—	12,0	[130]
»	»	3,6	0,64	20	ф	о	5—1300	[131]
»	Толуол	8,7	0,56	25	ф	о	110—340	[132]
»	Циклогексан	4,05	0,72	25	ф	о	110—340	[132]
»	»	2,76	0,69	30	ф	о	37,8—710	[133]
»	»	2,88	0,69	30	—	о	0,5—3200	[46]
Полибутадиен	Бензол	3,37	0,715	30	ф	о	53—490	[134]
»	»	1,00	0,77	32	ф	с	143—1640	[135]
»	Изобутилацетат	18,5	0,50	20,5	ф	о	53—490	[134]
»	Толуол	11,0	0,62	25	ф	о	70,0—400	[136]
»	»	3,05	0,725	30	ф	о	53—490	[134]
»	Циклогексан	3,6	0,70	20	—	с	230—1300	[46]
Полиизопрен	Бензол	5,02	0,67	25	ф	о	0,4—1500	[137]
Пербунан	»	4,9	0,64	20	ф	о	10,0	[130]
Бутилкаучук	»	69,0	0,50	25	ф	о	1,1—500	[138]
»	»	13,4	0,63	37	ф	о	1,1—500	[138]
»	Четыреххлористый углерод	10,3	0,70	25	ф	о	1,1—500	[138]
»	» »	29,7	0,60	37	ф	о	1,1—500	[138]
Каучук Буна-S	Бензол	5,4	0,66	25	—	—	—	[139]
»	Толуол	5,25	0,67	25	—	—	—	[139]
»	»	5,4	0,66	30	—	—	—	[139]

* Разветвленный.

Полимер	Растворитель	$K \cdot 10^4$	a	Температура, °C	Состояние полимера	Метод	$M \cdot 10^{-3}$	Литературная ссылка
Каучук Буна-S	Толуол	1,65	0,78	30	ф	о	26,7—1740	[140]
Неопрен	Бензол	1,46	0,73	25	ф	о	21,0—960	[141]
»	»	0,202	0,89	25	ф	о	61,0—1450	[142]
Сополимер бутадиена и стирола	Толуол	5,25	0,66	25	ф	о	25—500	[167]
То же	»	1,25	0,78	30	ф	о	2,67—174	[168]
»	»	5,4	0,66	30	ф	о	25—920	[169]
»	»	2,95	0,75	30	ф	о	55—1010	[170]
Полистирол	Бензол	1,23	0,72	20	ф	с; д	1,2—540	[77]
»	»	4,17	0,60	25	ф	о	1,0—11,0	[78]
»	»	2,7	0,66	25	ф	к	1,0—2000	[79]
»	»	1,06	0,735	30	ф	о	33,0—850,0	[80]
»	Бензол (74%)+метанол (26%)	8,9	0,50	34	ф	—	81—685	[81]
»	Бутанон	7,0	0,53	40,3	ф	о	200—1800	[82]
»	Метилэтилкетон	3,9	0,57	25	ф	с	3—1700	[83]
»	Метилэтилкетон + изопропанол (6:1)	7,3	0,50	23	ф	с	40—1460	[84]
»	Толуол	0,007	0,93	20	ф	о	384—485	[83]
»	»	1,18	0,72	25	ф	—	100—600	[86]
»	»	1,7	0,69	25	ф	с	3—1700	[83]
»	»	1,1	0,725	30	ф	о	33,0—850,0	[80]
»	»	0,93	0,72	30	ф	с	385—659	[87]
»	»	3,7	0,62	30	ф	о	200—1800	[82]
»	»	0,923	0,72	30	ф	с	40—1460	[84]
»	»	1,15	0,72	34	ф	—	100—600	[86]
»	»	40,0	1,10	40	ф	о	110—169	[88]
»	»	1,14	0,72	45	ф	—	100—600	[86]
»	Толуол (76,9%) + метанол (23,1%)	9,2	0,50	25	ф	—	100—600	[86]
»	То же	9,2	0,50	25	ф	д	0,6—50	[89]
»	Толуол (75,2%) + метанол (24,8%)	8,93	0,50	34	ф	—	100—600	[86]
»	Толуол (72,8%) + метанол (27,2%)	8,81	0,50	45	ф	—	100—600	[86]
»	Циклогексан	8,4—8,9	0,50	34	ф	в; о	3,9—320	[90]
»	»	8,2	0,50	34	ф	в	4,7—6270	[91]
»	»	7,0	0,50	35	н	сед	110—1000	[92]
»	Этилбензол	1,76	0,68	—	ф	—	72,0—1600	[93]
Поливинилксилол	Бензол	5,0	0,60	25	н	о	250—430	[45]
Поливинилпиридин	Бутанон (86%) + изопропанол (14%)	3,8	0,57	25	ф	с	72,0—2236	[64]
»	Этанол	2,5	0,68	20	—	с	100—19000	[46]
»	»	1,2	0,73	25	ф	с	72,0—2236	[64]
Поливинилпирролидон	Вода	6,45	0,58	20	ф	сед	10,6—86,0	[65]
»	»	0,41	0,85	24,85	ф	сед; д	13,0—41,0	[66]
»	»	1,4	0,70	25	ф	сед; д	10,0—20,0	[67]
»	»	1,4	0,70	25	ф	о	24,3—1166	[68]
»	»	3,93	0,52	30	ф	о	78,9—1590	[69]
»	»	1,9	0,68	30	ф	с	21,5—1130	[70]

Полимер	Растворитель	$K \cdot 10^4$	a	Температура, С°	Состояние полимера	Метод	$M \cdot 10^{-3}$	Литературная ссылка
Поливинилпирролидон	Метанол	2,3	0,65	25	ф	с	7,4—218	[71]
»	»	1,75	0,68	30	ф	с	7,0—120	[70]
»	Хлороформ	1,94	0,64	25	ф	с	7,4—218	[71]
Полидихлорстирол	Толуол	1,26	0,69	—	ф	с	71—667	[94]
Поли-*п*-бромстирол	Бензол	9,4	0,53	20	—	о	30—300	[95]
Сополимер стирола и метилметакрилата	Бутанон	1,54	0,675	25	ф	с	49—2270	[173]
Поливинилхлорид	Циклогексанон	0,137	1,0*	20	ф	о	70,0—125,0	[59]
»	»	20,4	0,56*	25	ф	о	19,0—150	[60]
»	»	0,143	1,0*	20	ф	о	30,0—125,0	[59]
»	»	11,25	0,63*	20	ф	о	90,0—150,0	[59]
»	»	0,11	1,0	25	ф	о; с	16,6—138,0	[61]
Поливинилбромид	Тетрагидрофуран	1,59	0,64	20	—	с	19,0—100	[62]
»	Тетрагидрофуран (83%) + метанол (17%)	3,88	0,50	20	—	с	19,0—104,0	[63]
»	Циклогексанон	3,28	0,55	20	—	с	19,0—100	[46]
Политрифторхлорэтилен	2,5-Дихлортрифторбензол	0,62	0,74	130	ф	о	74,0—510,0	[42]
То же	Трифтор-*о*-хлорбензол	1,71	0,77	137,1	н	—	56,5—100,0	[43]
Поливиниловый спирт	Вода	3,0	0,50	25	—	сед; д	8,5—1700	[46]
То же	»	5,95	0,63	25	ф	в	11,6—195,0	[73]
»	»	6,66	0,64	30	ф	о	30,0—120,0	[74]
»	»	5,9	0,67	50	—	о	44,0—1100	[52]
»	Диметилсульфоксид	0,263	0,79	—	ф	—	—	[75]
»	Диэтилентриамин	6,71	0,75	30	н	в	48,7—164,0	[76]
Поливинилметиловый эфир	Бензол	7,6	0,60	30	ф	с	10—500	[44]
То же	Бутанон	13,7	0,54	30	ф	с	10—500	[44]
Поливинилэтиловый эфир	»	13,7	0,54	30	н	с	40—1000	[44]
Поливинилизопропиловый эфир	»	13,7	0,54	30	н	с	536—894	[44]
Поливинилоктадециловый эфир	Бензол	17,0	0,47	25	—	с	1,3—15,0	[46]
То же	Тетрагидрофуран	22,4	0,35	30	—	с	94,0—110	[46]
Поливинилформаль	Уксусная кислота	11,4—12,9	0,82—0,66	—	—	о	—	[72]
Поливинилацетат	β-Хлорэтиловый эфир	2,0	0,63	—	н	о	61,0—850,0	[57]
»	Этилацетат	1,95	0,68**	25	ф	о	230—2400	[58]
»	Ацетон	0,99	0,75	20	ф	о	45,0—420,0	[47]
»	»	1,74	0,70	20	ф	о	68—680	[48]
»	»	1,90	0,66	25	ф	с	42,8—1390	[49]
»	»	1,88	0,69	25	ф	о	68,0—1665,0	[50]
»	»	0,86	0,74	30	ф	с	78,0—660,0	[51]

* Поливинилхлориды, полученные эмульсионной полимеризацией (первый образец—конверсия 50%; третий — 86%; четвертый 90%).

** Сетчатый.

Полимер	Растворитель	$K \cdot 10^4$	a	Температура, С°	Состояние полимера	Метод	$M \cdot 10^{-3}$	Литературная ссылка
Поливинилацетат	Ацетон	1,02	0,72	30	—	с	27,0—1300,0	[46]
»	»	2,8	0,67	50	—	о	77,0—850,0	[52]
»	»	1,58	0,69	—	ф	с	715—1850	[129]
»	Бензол	5,63	0,62	30	ф	о	26,0—860	[53]
»	Бутанон	4,2	0,62	25	ф	о; сед; д	17,0—1200	[54]
»	Вода	8,0	0,58*	25	ф	с	83,7—339,0	[55]
»	»	7,4	0,60*	25	ф	с	83,7—339,0	[55]
»	»	6,9	0,61*	25	ф	с	83,7—339,0	[55]
»	Метилэтилкетон	1,35	0,71	25	ф	с	246,0—3460,0	[56]
»	»	1,07	0,71	30	ф	с	27,0—1300	[46]
»	Хлороформ	1,58	0,74	20	ф	о	68—680	[48]
Полиметилакрилат	Метилэтилкетон	5,907	0,5716	30	н	в	51,5—473,2	[96]
»	»	3,420	0,6144	35	н	в	51,5—473,2	[96]
»	»	4,169	0,6	40	н	в	51,5—473,2	[96]
»	Толуол	3,105	0,5798	30	н	в	51,5—473,2	[96]
»	»	4,540	0,5572	35	н	в	51,5—473,2	[96]
»	»	11,02	0,4928	40	н	в	51,5—473,2	[96]
»	Хлороформ	3,221	0,6780	30	н	в	51,5—473,2	[96]
»	»	3,581	0,6666	35	н	в	51,5—473,2	[96]
»	»	1,535	0,7313	40	н	в	51,5—473,2	[96]
»	Этилацетат	3,681	0,6233	30	н	в	38,1—455	[96]
»	»	4,786	0,6	35	н	в	38,1—455	[96]
»	»	7,112	0,5653	40	н	в	38,1—455	[96]
Полиметилметакрилат	Ацетон	4,52	0,62	20	—	—	—	[97]
То же	»	0,96	0,69	25	ф	с	410—3370	[98]
»	»	0,75	0,70	25	ф	с; о	80—14000	[99]
»	»	14,7	0,52	30	—	—	—	[100]
»	Бензол	0,94	0,76	25	ф	о	56—980	[101]
»	»	0,38	0,79	25	ф	с	240—4500	[102]
»	»	0,468	0,77	25	ф	с	70—6300	[103]
»	»	0,835	0,73	—	ф	сед	100—10000	[104]
»	»	1,282	0,71	35	—	—	—	[105]
»	»	0,468	0,77	—	ф	с	30—450	[108]
»	Метилэтилкетон	0,71	0,72	25	ф	с	410—3370	[98]
»	»	0,68	0,72	25	ф	с; о	80—14000	[99]
»	Метилэтилкетон + изопропанол (1:1)	5,92	0,50	25	ф	сед; д	300—3000	[106]
»	Метилэтилкетон (55%) + изопропанол (45%)	4,7	0,55	23	ф	с	410—3370	[98]
»	Толуол	0,71	0,73	25	ф	с	410—3370	[98]
»	Толуол+метанол	5,59	0,50	26,2	ф	с	580—2940	[113]
»	Хлороформ	0,49	0,82	20	ф	о	56—980	[101]
»	»	0,33	0,85	20	ф	о	500—1000	[108]
»	»	0,60	0,79	20	ф	с	20—8000	[107, 110]
»	»	0,34	0,83	25	ф	с	410—3370	[98]
»	»	0,48	0,80	25	ф	с; о	80—14000	[99]

* Различие в значениях a объясняется тем, что первый образец поливинилацетата омылен на 86,8%; второй — на 93,5%; третий — на 96,4%.

Полимер	Растворитель	$K \cdot 10^4$	a	Температура, С°	Состояние полимера	Метод	$M \cdot 10^{-3}$	Литературная ссылка
Полиметилметакрилат	Этилацетат	2,11	0,64	—	ф	сед	48—740	[111]
То же	Этиленхлорид	1,7	0,63	25	—	с	34—1000	[46]
Полибензилметакрилат	Бензол	0,103	0,82	30	н	с	—	[112]
Полибутилакрилат	Ацетон	0,715	0,75	25	—	с	50—300	[46]
Поли-н. бутилметакрилат	Изопропанол	3,66	0,50	23,7	ф	с	400—1700	[113]
То же	«	2,95	0,50	21,5	ф	с	300—2600	[114]
»	Метилэтилкетон	0,156	0,81	23	ф	с	300—2600	[114]
Полибутилфенилметакрилат	Хлороформ	0,24	0,78	—	ф	с	600—3650	[115]
Поли-н.гексилметакрилат	Изопропанол	4,3	0,50	32,6	ф	с	670—4130	[116]
То же	Метилэтилкетон	0,212	0,78	23	ф	с	670—4130	[116]
Поли-н.лаурилметакрилат	н. Амиловый спирт	3,48	0,50	29,5	ф	с	270—2410	[117]
То же	н. Бутилацетат	0,846	0,64	23	ф	с	500—4200	[118]
»	Изопропилацетат	3,22	0,50	13	ф	с	270—2410	[117]
Полиоктадецилметакрилат	Тетрагидрофуран	0,25	0,75	30	—	с	230—1700	[46]
Поли-н.октилметакрилат	н. Бутанол	2,68	0,50	16,8	—	с	300—130 000	[46]
То же	Метилэтилкетон	0,447	0,69	23	—	с	300—130 000	[46]
Полицетилметакрилат	н. Гептан	3,51	0,56	25	ф	с	370—1070	[119]
Полиэтилметакрилат	Изопропанол	4,75	0,50	36,9	ф	с	220—1270	[113]
То же	Метилэтилкетон	0,283	0,79	23	—	—	200—26 000	[120]
»	Метилэтилкетон+ +изопропанол (1:7)	4,73	0,50	23	—	—	200—26 000	[120]
Полиакриламид	Вода	0,631	0,80	25	ф	сед	10—5000	[121]
Поли-н. карбэтоксифенилметакриламид	Этилацетат	0,156	0,80	20	ф	с	150—120 000	[122]
Полифенилметакриламид	Ацетон	0,024	1,0	20	ф	—	До 35,2	[123]
Полиакрилонитрил	Диметилформамид	2,33	0,75	25	н	с	30—260	[124]
»	»	1,66	0,81	25	ф	сед	48—270	[125]
»	»	3,92	0,75	25	н	о	28—1000	[126]
»	»	8,96	0,68	35	ф	в	16,0—214	[127]
»	»	2,78	0,76	35	ф	д	28—575	[128]
Сополимер акрилонитрила и винилхлорида	Ацетон	3,8	0,68	20	ф	о	44,7—127	[171]
Сополимер акрилонитрила и винилацетата	Диметилформамид	1,536	0,78	25	ф	о	7,0—535	[172]
Сополимер акрилонитрила (40%) и винилхлорида (60%)	Ацетон	1,0	0,83	25	ф	о	33,0—79,2	[166]
То же	Диметилформамид	0,38	0,92	25	ф	о	33,0—79,2	[166]

Полимер	Растворитель	$K\cdot10^4$	a	Темпера-тура, С°	Состояние полимера	Метод	$M\cdot10^{-3}$	Литера-турная ссылка
			Гетероцепные полимеры					
Полиформальдегид	Диметилформамид	4,4	0,66	150	н	с	89—285	[149]
Полиэтиленоксид	Метанол	1,61	0,76	20	—	с	До 19,0	[46]
»	Вода	1,66	0,82	35	н	к	0,4—4,0	[12]
»	»	1,25	0,78	30	—	сед	100—1000	[13]
»	Толуол	1,45	0,70	35	н	к	0,4—4,0	[12]
Полигексаметилен-дибутилсебацинат	Бензол	3,69	0,74	20	ф	к, о	До 50	[14]
То же	»	2,14	0,744	20	ф	—	16—48	[15]
Полигексаметилен-малеинат	»	7,68	0,60	20	ф	к; о	До 50	[14]
То же	Хлороформ	3,6	0,73	20	ф	к; о	До 50	[14]
Полигексаметилен-себацинат	Бензол	6,22	0,69	20	ф	к; о	До 50	[14]
То же	»	4,92	0,644	20	ф	—	54—195	[15]
Полигексаметилен-сукцинат	»	4,31	0,7	20	ф	к; о	До 50	[14]
То же	Хлороформ	2,42	0,79	20	ф	к; о	До 50	[14]
Полигексаметилен-фумарат	»	2,68	0,80	20	ф	к; о	До 50	[14]
Полиэтилентере-фталат	Фенол	5,517	0,709	50	ф	кр	—	[16]
То же	Фенол+дихлор-этан (40:60	0,92	0,85	20	ф	к	9,0—35,0	[17]
»	Фенол+тетрахлор-этан (1:1)	0,9	0,87	20	ф	к	1,0—8,0	[18]
»	То же	7,55	0,685	20	н	к	3,0—30,0	[19]
»	»	2,1	0,82	25	н	к	5,0—25,0	[20]
»	Фенол+2,4,6-три-хлорфенол (10:7)	2,8	0,775	29,8	н	в	4,17—8,87	[21]
»	*о*-Хлорфенол	30±1,2	0,77±0,09	25	н	к	12,0—28,0	[22]
»	»	6,56	0,73	25	ф	о	—	[23]
Полиэфир из ω-оксиундекановой кислоты	Хлороформ	0,32	1,0	25	н	к	0,2—12,6	[174]
Поликарбонаты	Метиленхлорид	1,11	0,82	20	—	сед; д	8,0—270	[46]
»	Тетрагидрофуран	3,99	0,70	20	—	сед; д	8,0—270	[46]
»	Хлороформ	27,7	0,50	20	—	с	15,0—60,0	[46]
Поликапронамид	Крезол	0,745	1,0	—	н	к	0,6—0,9	[1]
»	»	32	0,62	25	ф	к	0,5—5	[2]
»	»	23,5	0,623	—	ф	в	5—25	[3]
»	»	31,5	0,623	—	н	в	5—25	[3]
»	Муравьиная кислота (85%-ная)	7,5	0,70	20	н	к	4,5—16	[4]
»	Серная кислота (40%-ная)	24	0,51	20	н	к	0,4—5,0	[5]
»	То же	5,92	0,686	25	ф	к	3—13	[6]
»	Серная кислота (конц.)	12	0,67	20	ф	к	0,4—5,0	[5]
»	70% хлоральгидрата+30% воды	4,95	0,76	—	н	—	—	[7]
Полигексаметилен-адипинамид	Крезол	38,0	0,55	20	ф	в	—	[8]
»	»	31,1	0,56	70	ф	в	—	[8]

Полимер	Растворитель	$K \cdot 10^4$	a	Температура, С°	Состояние полимера	Метод	$M \cdot 10^{-3}$	Литературная ссылка
Полигексаметиленадипинамид	Крезол	24,7	0,58	95,8	ф	в	—	[8]
»	Муравьиная кислота (85%-ная)	6,7	0,72	—	ф	в	—	[8]
»	То же (90%-ная)	6,11	0,71	—	ф	в	—	[8]
»	То же	7,6	0,76	25	ф	к	—	[9]
»	Серная кислота (95%-ная)	23,3	0,65	—	ф	в	—	[8]
Анид Г669*	Крезол	67,5	0,520	20	н	с	10—40	[10]
То же	Муравьиная кислота (85%-ная)	0,114	1,08	20	н	с	10—40	[10]
»	Этанол	3,390	0,720	20	н	с	10—40	[10]
Анид ТГ**	Крезол	2240,0	0,18	20	н	с	10—40	[11]
Анид ТГ69***	»	933	0,24	20	н	с	10—40	[11]
Целлюлоза	Ацетон	46,6	0,84	20	ф	с	67,2—2665	[150]
»	Диоксан	42,0	0,88	20	ф	с	67,2—2665	[150]
»	Медноаммиачный раствор	0,033	1,15	20	—	—	—	[151]
»	То же	0,85	0,81	25	ф	о	8—96	[152]
»	Пиридин	34,6	0,86	20	ф	с	67,2—2665	[150]
Ацетилцеллюлоза	Ацетон	0,19	1,03	25	ф	о	11,0—130	[153]
»	»	0,897	0,9	25	ф	о	11,6—115	[154]
»	»	1,49	0,82	25	ф	о	21—390	[155]
»	»	9,1	0,78	30	ф	о	25,0—126	[156]
Ацетобутират целлюлозы	»	1,37	0,83	25	ф	о	12,0—2100	[157]
То же	Пиридин	1,33	0,83	25	ф	о	12,0—2100	[157]
»	Уксусная кислота	1,46	0,83	25	ф	о	12,0—2100	[157]
Бензилцеллюлоза	Хлороформ	0,72	0,87	—	ф	о	—	[46]
Карбоксиметилцеллюлоза	2%-ный водный раствор NaCl	2,33	1,28	25	—	о	—	[158]
То же	6%-ный водный раствор NaOH	73,0	0,93	25	—	о	—	[158]
Нитроцеллюлоза	н. Амилметилкетон	3,61	0,780	25	ф	о	68—224	[159]
»	»	3,66	0,775	32	ф	о	68—224	[159]
»	»	3,91	0,765	39	ф	о	68—224	[159]
»	»	4,55	0,750	46	ф	о	68—224	[159]
»	»	5,55	0,730	53	ф	о	68—224	[159]
»	»	5,52	0,725	60	ф	о	68—224	[159]
»	Ацетон	2,28	0,805	18	ф	о	68—224	[159]
»	»	0,28	1,0	20	н	сед	190—344	[160]
»	»	2,53	0,795	25	ф	о	68—224	[159]
»	»	3,08	0,780	32	ф	о	68—224	[159]
»	»	3,25	0,770	39	ф	о	68—224	[159]
»	»	3,47	0,765	46	ф	о	68—224	[159]
»	»	3,34	0,770	53	ф	о	68—224	[159]
»	н. Бутилацетат	0,92	0,905	25	ф	о	68—224	[159]
»	»	0,87	0,905	32	ф	о	68—224	[159]
»	»	0,88	0,905	39	ф	о	68—224	[159]
»	»	1,00	0,890	46	ф	о	68—224	[159]
»	»	1,07	0,880	53	ф	о	68—224	[159]
»	»	1,17	0,870	60	ф	о	68—224	[159]

* Полимер из адипиновой, азелаиновой кислот, гексаметилендиамина и капролактама.

** Полимер из тиодивалериановой кислоты и гексаметилендиамина.

*** Полимер из тиодивалериановой, азелаиновой кислот, гексаметилендиамина и капролактама.

Полимер	Растворитель	$K \cdot 10^4$	a	Темпера-тура, С°	Состояние полимера	Метод	$M \cdot 10^{-3}$	Литера-турная ссылка
Нитроцеллюлоза	Метилацетат	1,70	0,840	18	ф	о	68—224	[159]
»	»	1,83	0,835	25	ф	о	68—224	[159]
»	»	1,98	0,825	32	ф	о	68—224	[159]
»	»	2,16	0,815	39	ф	о	68—224	[159]
»	»	2,50	0,800	46	ф	о	68—224	[159]
»	»	2,94	0,790	53	ф	о	68—224	[159]
»	Нитробензол	0,61	0,945	25	ф	о	68—224	[159]
»	»	0,63	0,940	32	ф	о	68—224	[159]
»	»	0,66	0,935	39	ф	о	68—224	[159]
»	»	0,63	0,940	46	ф	о	68—224	[159]
»	»	0,57	0,945	53	ф	о	68—224	[159]
»	»	0,55	0,945	60	ф	о	68—224	[159]
»	Циклогексанон	2,24	0,810	25	ф	о	68—224	[159]
»	»	2,45	0,800	32	ф	о	68—224	[159]
»	»	2,53	0,795	39	ф	о	68—224	[159]
»	»	2,87	0,780	46	ф	о	68—224	[159]
»	»	3,04	0,775	53	ф	о	68—224	[159]
»	»	3,17	0,770	60	ф	о	68—224	[159]
Этилцеллюлоза	Бензол	2,92	0,81	25	ф	о	40—140	[161]
»	Бензол + этанол	6,91—11,8	0,666—0,715	—	ф	о	24,0—96,0	[162]
»	н. Бутилацетат	1,40	0,87	25	ф	о	40—140	[161]
»	Диоксан	9,5—1,0	0,681—0,687	—	ф	о	24,0—96,0	[162]
»	Метанол	5,23	0,65	25	ф	с	98—4100	[163]
»	Метилэтилкетон	1,82	0,84	25	ф	о	40—140	[161]
»	Хлороформ	1,18	0,89	25	ф	о	40—140	[161]
»	Этилацетат	1,07	0,89	25	ф	о	40—140	[161]
Полиглюкозид	Вода	9,78	0,50	25	ф	с	100	[164]
»	»	9,0	0,50	20	ф	с	10—800	[165]
Полидиметилсилоксан	Бензол	2,00	0,78	20	ф	с	33,9—114,0	[143]
»	»	2,04	0,8	40	ф	с	33,9—114,0	[143]
»	Бромциклогексан	5,6	0,52	28	—	с; сед; д	36,0—1100	[46]
»	Метилэтилкетон	8,0	0,50	20	ф	о	52,5—685,0	[144]
»	»	32,6	0,21*	20	ф	с	66,7—3370	[145]
»	»	24,0	0,28*	20	ф	с	66,7—3370	[145]
»	»	8,05	0,50*	20	ф	с	66,7—3370	[145]
»	»	2,15	0,65	25	ф	о	21,0—1290	[146]
»	Толуол	3,0	0,62	—	ф	с	165—4600	[147]
»	Хлорбензол	3,72	0,72	20	ф	с	33,9—114,0	[143]
»	»	2,24	0,745	30	ф	с	33,9—114,0	[143]
»	»	0,793	0,86	40	ф	с	33,9—114,0	[143]
»	Четыреххлористый углерод	3,56	0,63	—	ф	с	76,0—2360	[148]
Полиметилфенилсилоксан	Хлорбензол	3,0	0,62	—	ф	с	120—2200	[147]
Полифосфонитрилхлорид	Толуол	38,9	0,71	—	ф	с	29,0—1425	[175]
То же	Хлороформ	1320	0,56	—	ф	с	29,0—1425	[175]

* Сетчатый полидиметилсилоксан. Отношение $\frac{\% \ Si}{\% \ CH_3}$ в первом образце 1,5; во втором—1,8; в третьем — 2,0.

Литература

1. H. Staudinger, H. Jörder. J. Prakt. Chem., **160**, 176 (1942).
2. Хосию Кохэй, Ватамабэ Масамото. Нихон Катаку дзысси (Япония), **70**, 24 (1949).
3. W. Griehl. Faserforsch. Text., **6**, 260 (1955).
4. R. Bennewitz. Faserforsch. Text., **5**, 155 (1954).
5. A. Matthes. J. Prakt. Chem., **162**, 245 (1943).
6. Цянь Жэнь-юань, Ши Лян-хэ, Ши Гуан-и. Acta chim. sinica, **21**, 50 (1955).
7. J. Rusznák, J. Géczy. Faserforsch. Text., **7**, 490 (1956).
8. A. M. Liquori, A. Mel l. Gazz. chim. ital., **83**, 941 (1953).
9. C. Mussa. J. Polymer Science, **29**, 171 (1958).
10. С. А. Павлова, С. Р. Рафиков. Высокомолек. соед., **1**, 387 (1959).
11. Т. И. Шейн, Г. Н. Челнокова, Л. Н. Власова. Химические волокна, № 2, 19 (1959).
12. D. K. Thomas, A. Charlsby. J. Polymer Science, **42**, 195 (1960).
13. F. E. Bailgey, jr., I. L. Kucera, L. G. Imhof. J. Polymer Science, **32**, 517 (1958).
14. H. Batzer. Makromol. Chem., **10**, 13 (1953).
15. F. Wiloth. Makromol. Chem., **8**, 111 (1952).
16. E. Turska-Kusmierz, T. Skwarski. Prace Inst. Wlókiennictwa, **2**, 49 (1953).
17. Е. В. Кузнецов, А. О. Визель и др. Высокомолек. соед., **2**, 205 (1960).
18. W. Griehl, H. Neue. Faserforsch. Text., **5**, 423 (1954).
17. H. M. Koepp, H. Werner. Angew. chem., **72**, 198 (1959); Makromol. Chem., **32**, 79 (1959).
20. A. Conix. Makromol. Chem., **26**, 226 (1958).
21. N. G. Gaylord, S. Rosenbaum. J. Polymer Science, **39**, 545 (1959).
22. I. M. Ward. Nature, **180**, 141 (1957); Trans. Farad. Soc., **53**, 11 (1957).
23. J. Marshall, A. Todd. Trans. Farad. Soc., **49**, 67 (1953).
24. K. Überreiter, H. J. Orthman. Makromol. Chem., **8**, 21 (1952).
25. L. Nicolas. Makromol. Chem., **24**, 173 (1957).
26. N. K. Raman, I. I. Hermans. J. Polymer Science, **35**, 71 (1959).
27. P. M. Henry. J. Polymer Science, **36**, 3 (1959).
28. R. Chiang. J. Polymer Science, **36**, 91 (1959).
29. L. H. Tung. J. Polymer Science, **36**, 287 (1959).
30. Q. A. Trementozzi. J. Polymer Science, **23**, 887 (1957).
31. W. R. Krigbaum, Q. A. Trementozzi. J. Polymer Science, **28**, 295 (1958).
32. Q. A. Trementozzi. J. Polymer Science, **36**, 113 (1959).
33. Q. A. Trementozzi. J. Polymer Science, **22**, 187 (1956).
34. C. Mussa. J. Polymer Science, **28**, 587 (1958).
35. E. Duch, L. Küchler. Z. Electrochem., **60**, 218 (1956).
36. L. H. Tung. J. Polymer Science, **24**, 333 (1957).
37. J. T. Atkins, L. T. Muus, C. W. Smith, E. T. Pieski. J. Am. Chem. Soc., **7**, 5089 (1957).
38. F. Danusso, G. Moraglio. Makromol. Chem., **28**, 250 (1958).
39. R. Chiang. J. Polymer Science, **28**, 235 (1958).
40. F. Ang, H. Mark. Monatsh. Chem., **88**, 427 (1957).
41. P. Parrini, F. Sebastiano, G. Messina. Makromol. Chem., **38**, 27 (1960).
42. E. K. Walsh, H. S. Kaufman. J. Polymer Science, **26**, 1 (1957).
43. H. T. Hall, E. L. Brady, P. D. Zemany. J. Am. Chem. Soc., **73**, 5460 (1951).
44. I. A. Manson, G. J. Arquette. Makromol. Chem., **37**, 187 (1960).
45. C. R. Masson, H. W. Melville. J. Polymer Science, **4**, 337 (1949).
46. Цитировано из: G. Meyerhoff. Fortsch. der Hochpol. Forshung, **3**, 59 (1961).
47. K. Dialer, W. Stabentheiner. Makromol. Chem., **2**, 271 (1948).
48. К. З. Фаттахов, Е. С. Писаренко, Л. Н. Верхотина. Коллоидн. ж., **18**, 101 (1956).
49. A. Beresniewicz. J. Polymer Science, **39**, 63 (1959).
50. G. Saini, G. Maldifassi, L. Trossarelli. Ann. chim., **44**, 533 (1954).
51. S. N. Chinai, P. C. Scherer, D. W. Levi. J. Polymer Science, **17**, 117 (1955).
52. H. Staudunger, K. Warth. J. Prakt. Chem., **155**, 261 (1940).
53. Накадзима Акио. Кобунси Катаку (Япония), **11**, 142 (1954).
54. H. G. Elias, F. Patat. J. Polymer Science, **29**, 141 (1958).
55. A. Beresniewicz. J. Polymer Science, **39**, 63 (1959).
56. A. R. Schultz. J. Am. Chem. Soc., **76**, 3422 (1954).
57. R. E. Robertson, R. McIntosh, W. E. Grummitt. Can. J. Res., **B24**, 192 (1946).
58. H. W. Melville, P. R. Sewell. Makromol. Chem., **32**, 139 (1959).
59. G. Bier, H. Krämer. Makromol. Chem., **18/19**, 151 (1955).
60. Z. Menčik. Coll. Czechoslov. Chem. Comm., **21**, 517 (1956).

61. G. Ciampa, H. Schwindt. Makromol. Chem., 21, 169 (1956).
62. A. Ciferri, M. Kryszewski, G. Weill. J. Polymer Science, 27, 167 (1958).
63. A. Cifferri, M. Lauretti. Ann. chimica, 48, 198 (1958).
64. A. G. Boyes, U. P. Strauss. J. Polymer Science, 22, 463 (1956).
65. K. Dialer, K. Vogel. Makromol. Chem., 6, 191 (1951).
66. L. E. Miller, F. A. Hamm. J. Phys. Chem., 57, 110 (1953).
67. W. Scholtan. Makromol. Chem., 7, 209 (1952).
68. J. Hengstenberg, E. Schuch. Makromol. Chem., 7, 236 (1952).
69. L. C. Cerny, T. E. Helminiak, J. F. Meier. J. Polymer Science, 44, 539 (1960).
70. H. P. Frank, G. B. Levy. J. Polymer Science, 10, 371 (1953).
71. G. B. Levy, H. P. Frank. J. Polymer Science, 17, 247 (1955).
72. T. Ikemura. Chem. High Pol. Japan, 17, 631 (1960).
73. A. Beresniewicz. J. Polymer Science, 35, 321 (1959).
74. Накадзима Акио. Кобунси Катаку (Япония), 6, 460 (1948).
75. G. Akazome, S. Sakai, K. Murai. Chem. High Pol. Japan, 17, 621 (1960).
76. H. C. Haas, A. S. Makas. J. Polymer Science, 46, 524 (1960).
77. G. Meyerhoff. Z. Phys. chem., N. F., 4, 335 (1955).
78. D. C. Pepper. Proc. Roy. Dublin Soc., 25, 239 (1951).
79. D. C. Pepper. J. Polymer Science, 7, 347 (1951).
80. G. Natta, F. Danusso, G. Moraglio. Makromol. Chem., 20, 37 (1956).
81. U. Bianchi, V. Magnasso, C. Rossi. Ricerca Scient, 28, 1412 (1958).
82. A. I. Goldberg, W. P. Hohenstein, H. Mark. J. Polymer Science, 2, 503 (1947).
83. P. Outer, C. Carr, B. Zimm. J. Chem. Phys., 18, 830 (1950).
84. S. N. Chiani, P. C. Scherer, C. W. Bondurant, D. W. Levi. J. Polymer Science, 22, 527 (1956).
85. H. P. Frank, J. W. Breitenbach. J. Polymer Science, 6, 609 (1951).
86. U. Bianchi, V. Magnasco. J. Polymer Science, 41, 177 (1959).
87. L. Trossarelli, C. Campi, G. Saini. J. Polymer Science, 35, 205 (1959).
88. T. Alfrey, A. Bartovics, H. Mark. J. Am. Chem. Soc., 65, 2319 (1943).
89. C. Rossi, U. Bianchi, E. Bianchi. Makromol. Chem., 41, 31 (1960).
90. W. R. Krigbaum, L. Mandelkern, P. J. Flory. J. Polymer Science, 9, 381 (1952).
91. W. R. Krigbaum, P. J. Flory. J. Polymer Science, 11, 37 (1953).
92. H. J. Cantow. Makromol. Chem., 30, 169 (1959).
93. C. E. Bawn, R. F. J. Freeman, A. R. Kamaliddin. Trans. Farad. Soc., 46, 1107 (1950).
94. Э. В. Фрисман, Л. Ф. Шалаева. ДАН СССР, 101, 907 (1955).
95. W. Kern, D. Braun. Makromol. Chem., 27, 23 (1957).
96. E. T. Srinivasan, M. Santappa. Makromol. Chem., 27, 61 (1958).
97. J. Sakurada, T. Chiba. J. Chem. Soc. Japan, 47, 135 (1944).
98. S. Chinai, J. Matlack, A. Resnik, R. I. Samuels. J. Polymer Science, 17, 391 (1955).
99. J. Bischoff, V. Desreux. J. Polymer Science, 10, 437 (1953); Bull. Soc. chim. Belg., 61, 10 (1952).
100. H. Ito, S. Shimuzu, S. Suzuki. J. Chem. Soc. Japan, 59, 930 (1956).
101. J. H. Baxendale, S. Bywater, M. G. Evans. J. Polymer Science, 1, 237 (1946).
102. Цянь Жэнь-юань, Ши Лян-хэ, Ши Гуан-и. Acta chim. sinica, 23, 215 (1957).
103. В. Н. Цветков, К. З. Фаттахов, О. В Каллистов. ЖЭТФ, 26, 351 (1954).
104. G. Meyerhoff, G. V. Schulz. Makromol Chem., 7, 294 (1952).
105. I. Sen, S. R. Bannerjee, S. R. Palit J. Scint. and Industr. Res. (India), 11B, 90 (1952).
106. S. N. Chinai, C. W. Bondurat. J. Polymer Science, 22, 555 (1956).
107. H. I. Cantow, G. V. Schulz. Zeitschtift für Physikal. Chem., 2, 117 (1954).
108. G. V. Schulz, A. Dinglinger. J. Prakt. Chem., 157, 15 (1940)
109. G. Prati. Ann. chimica, 47, 51 (1957).
110. H. I. Cantow, I. Pouyet, C. Wippler. Makromol. Chem., 14, 110 (1954).
111. A. Eriksson, V. Fredrik. Acta chem. Scand., 7, 623 (1953).
112. R. K. Graham. J. Polymer Science, 37, 441 (1959).
113. S. N. Chinai, R. I. Valles. J. Polymer Science, 39, 363 (1959).
114. S. N. Chinai, R. A. Guzzi. J. Polymer Science, 21, 417 (1956).
115. В. Цветков, С. И. Кленин. ЖТФ, 28, 1019 (1958).
116. S. N. Chinai. J. Polymer Science, 25, 413 (1957).
117. H. T. Lee, D. W. Levi. J. Polymer Science, 47, 449 (1960).
118. S. N. Chinai, R. A. Guzzi. J. Polymer Science, 41, 475 (1959).
119. Chien Jen-yuan, Shih Liang-ho. Z. Phys. Chem. (D. D. R.), 207, 60 (1957).

120. S. N. Chinai, R. I. Samuels. J. Polymer Science, **19**, 463 (1956).
121. W. Scholtan. Makromol. Chem., **14**, 169 (1954).
122. В. Е. Ескин, О. З. Короткина. Высокомолек. соед., **3**, 1805 (1961).
123. М. И. Савицкая, С. Я. Френкель. ЖФХ, **32**, 1063 (1958).
124. R. L. Cleland, W. H. Stockmayer. J. Polymer Science, **17**, 473 (1955).
125. I. Bisschops. J. Polymer Science, **17**, 81 (1955).
126. P. F. Onyon. J. Polymer Science, **22**, 13 (1956).
127. H. Kobayashi. J. Polymer Science, **26**, 230 (1957).
128. H. Kobayashi. J. Polymer Science, **39**, 369 (1959).
129. В. Н. Цветков, С. Я. Котляр. ЖФХ, **30**, 1100 (1956).
130. A. M. Gessler, A. F. Soyko. Ind. Eng. chem., **41**, 1751 (1949).
131. P. Flory. J. Am. Chem. Soc., **65**, 372 (1943).
132. C. E. H. Bawn, E. S. Hill, M. A. Wajid. Trans. Farad. Soc., **52**, 1651 (1956).
133. W. R. Krigbaum, P. J. Flory. J. Am. Chem. Soc., **75**, 1775 (1953).
134. F. Danusso, G. Moraglio, G. Gianotti. J. Polymer Science, **51**, 475 (1961).
135. W. Cooper, G. Vaughan, D. E. Eaves, R. M. Madden. J. Polymer Science, **50**, 159 (1961).
136. R. L. Scott, W. C. Carter, M. Magat. J. Am. Chem. Soc., **71**, 220 (1949).
137. W. Carter, R. Scotta, M. Magat. J. Am. Chem. Soc., **68**, 1480 (1946).
138. Т. В. Дорохина, А. С. Новиков, П. И. Зубов. Высокомолек. соед., **1**, 36 (1959).
139. D. M. French, R. H. Ewart. Ind. Eng. chem., Anal. Ed., **19**, 165 (1947).
140. Цянь Жень-юань, Цянг Вен, Ц2я2н2г Юнг-ши. Коллоидн. ж., **19**, 515 (1957).
141. W. E. Mochel, I. B. Nicholas, C. I. Mighton. J. Am. Chem. Soc., **70**, 2185 (1948).
142. M. E. Mochel, I. B. Nicholas. J. Am. Chem. Soc., **71**, 3435 (1941).
143. С. Р. Рафиков, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова. Высокомолек. соед., **2**, 1780 (1960).
144. P. J. Flory, S. Mendelvern, I. B. Kinsinger, W. Schultz. J. Am. Chem. Soc., **74**, 3364 (1952).
145. F. P. Price, S. G. Martin, J. P. Bianchi. J. Polymer Science, **22**, 41 (1956).
146. А. Я. Королев, К. А. Андрианов, Л. С. Утешевская, Т. Е. Введенская. ДАН СССР, **89**, 65 (1953).
147. В. С. Сказка, М. Г. Шалтыко. Высокомолек. соед., **2**, 572 (1960).
148. В. Н. Цветков, Р. К. Чандер. Высокомолек. соед., **1**, 607 (1959).
149. И. М. Бельговский, Н. С. Ениколопян, Л. С. Сахоненко. Высокомолек. соед., **4**, 1197 (1962).
150. W. Burchard, E. Husemann. Makromol. Chem., **44—46**, 358 (1961).
151. М. И. Архипов. Химия и химическая технология. Изв. высш. учебн. зав., **3**, 1109 (1960).
152. N. Gralen, T. Svedberg. Nature, **152**, 625 (1943).
153. A. M. Sookne, M. Harris. Ind. Eng. Chem., **37**, 475 (1945).
154. A. I. Phillip, C. F. Bjork. J. Polymer Science, **6**, 383 (1951).
155. W. I. Badgley, H. Mark. J. Phys. Coll. Chem., **51**, 58 (1947).
156. A. Bartovics, H. Mark. J. Am. Chem. Soc., **65**, 1901 (1943).
157. J. W. Tamblyn, D. R. Morey, R. H. Wagner. Ind. Eng. Chem., **37**, 573 (1945).
158. I. Schurz, H. Streitzig, E. Wurz. Monatsh. Chem., **B7**, № 4, 520 (1956).
159. W. R. Moore, G. D. Edge. J. Polymer Science, **47**, 469 (1960).
160. G. Meyerhoff. Makromol. Chem., **32**, 249 (1959).
161. W. R. Moore, A. M. Brown. J. Appl. Chem., **8**, 363 (1958).
162. Н. И. Никурашина. Уч. зап. Саратовского гос. ун-та, **34**, 61 (1954).
163. P. C. Scherer, A. Tanenbaum, D. W. Levi. J. Polymer Science, **43**, 531 (1960).
164. E. R. Senti, N. N. Heliman, N. H. Ludwig, G. E. Balcock, R. Tobin, C. A. Glass, B. L. Lamberts. J. Polymer Science, **17**, 527 (1955).
165. Сато Такэси. Кобунси Катаку (Япония), **13**, 526 (1956).
166. I. Schurz, Th. Steiner, H. Streitzig. Makromol. Chem., **23**, 141 (1957).
167. R. L. Scott, W. C. Carter, M. Magat. J. Am. Chem. Soc., **71**, 220 (1949).
168. Цянь Жэнь-юань, Ши Лян-хэ, Цянь Юнг-ши. Acta chim. sinica, **22**, 249 (1956).
169. D. M. French, R. H. Ewart. Anal. Chem., **19**, 165 (1947).
170. Cheng Yung-shin, Yuan Mei-na, Chien Yen-yuan. Acta chim. sinica, **24**, 217 (1958).
171. G. Prati. Ann. chimica, **47**, 40 (1957).
172. I. A. Yanko. J. Polymer Science, **22**, 153 (1956).
173. W. H. Stockmayer, L. D. Moore, jr., M. Fixman, B. N. Epstein. J. Polymer Science, **16**, 517 (1955).
174. W. O. Baker, C. S. Fuller, J. H. Heiss. J. Am. Chem. Soc., **63**, 3316 (1941).
175. R. Knoesel, I. Parrod, H. Benoit. Compt. rend., **251**, 2944 (1960).

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие 3

Глава I. Понятие о молекуле и молекулярном весе высокомолекулярных соединений 5

1. Полидисперсность высокомолекулярных соединений и ее влияние на средние значения молекулярных весов 7

2. Влияние низкомолекулярных примесей на средние значения молекулярных весов 13

3. Некоторые особенности свойств растворов полимерных веществ . . . 15

Литература 20

Глава II. Разделение высокомолекулярных соединений на фракции . . . 21

1. Методы дробного осаждения 28

а) Метод дробного осаждения путем ступенчатого испарения растворителя 40

б) Метод дробного осаждения с понижением температуры раствора . 42

2. Метод дробного растворения 44

3. Хроматографическое фракционирование 51

4. Фракционирование путем распределения между двумя несмешивающимися жидкостями 57

5. Применение термодиффузии для фракционирования полимеров . . . 59

6. Турбидиметрическое титрование 61

7. Обработка результатов фракционирования 64

Литература 76

Глава III. Метод светорассеяния 81

1. Введение 81

а) Рассеяние света молекулами, малыми по сравнению с длиной волны . 82

б) Рассеяние света молекулами, соизмеримыми с длиной волны . . . 84

в) Методы характеристики полидисперсности по данным светорассеяния 91

2. Методика эксперимента и приборы 93

а) Приготовление растворов 93

б) Нефелометры 97

в) Кюветы и термостаты 111

3. Поправки 114

а) Поправка на абсорбцию света раствором 114

б) Поправка на флуоресценцию раствора 115

в) Поправка на показатель преломления 115

г) Объемный поправочный множитель 116

Литература 121

Глава IV. Метод диффузии 122

1. Методы расчета коэффициента диффузии 124

а) Метод максимальной ординаты 124

б) Метод моментов 125

2. Методика эксперимента 126

а) Диффузионные кюветы 126

б) Оптические методы регистрации 128

Литература 132

Глава V. Метод седиментации в ультрацентрифуге 133
1. Ультрацентрифуги 135
а) Общие сведения 135
б) Ротор 138
в) Кюветы 139
2. Расчет константы седиментации и молекулярного веса 141
а) Измерение скорости седиментации 142
б) Метод седиментационного равновесия 144
в) Метод неустановившегося равновесия 145
3. Оценка полидисперсности 149
а) Методы нахождения кривой распределения 149
б) Средние значения молекулярного веса и полидисперсность . . . 154
4. Зависимость константы седиментации от концентрации 155
Литература 156

Глава VI. Осмометрия 157
1. Введение 157
2. Осмотический метод 158
3. Влияние природы растворителя и концентрации раствора полимера на величину осмотического давления (второй вириальный коэффициент A_2) 159
4. Осмометры 160
а) Осмометры с горизонтальной мембраной 162
б) Осмометры с вертикальными мембранами 164
в) Прочие осмометры 173
г) Осмотические весы 183
5. Общие сведения о мембранах 188
а) Обработка и приготовление мембран 191
б) Применение мембран для специальных целей 197
в) Пористость и проницаемость мембран 198
г) Набухание мембран 204
д) Оптимальное число мембран, их диаметры и объем ячейки . . . 204
6. Ошибки в осмометрии 205
а) Адсорбция вещества на мембране 205
б) Асимметрия мембраны 206
в) Прогиб мембраны («баллон-эффект») 206
г) Частичное высыхание мембран при заполнении осмометра раствором . 207
д) Испарение растворителя 207
е) Негерметичность осмометров 208
ж) Воздушные пузырьки в осмометре 208
з) Диффузия растворенного вещества через мембрану 208
7. Точность осмотического метода 209
Литература 210

Глава VII. Эбулиоскопия, криоскопия и изопиестический метод 212
1. Введение 212
2. Эбулиоскопический метод 217
а) Эбулиоскопы 219
б) Детали к эбулиоскопам 231
в) Ошибки в эбулиоскопии 234
3. Криоскопический метод 238
а) Криоскопы 239
б) Способы введения навесок в криоскопы 244
4. Аномальные явления в криоскопии и эбулиоскопии 245
5. Изопиестический метод 245
а) Микро- и макрометоды определения молекулярных весов 245
б) Прочие методы 251
Литература 253

Глава VIII. Нахождение молекулярного веса на основании определения концевых групп 255
1. Определение карбоксильных групп 259
2. Определение аминогрупп или совместное определение аминных и карбоксильных групп 265
3. Определение гидроксильных групп 269
4. Определение альдегидных групп 276
5. Определение других типов концевых группировок 277
Литература 279

Глава IX. Вискозиметрия 281
1. Вязкость растворов полимеров 281
а) Зависимость вязкости от молекулярного веса полимера 281
б) Оценка полидисперсности вискозиметрическим методом 288
в) Влияние скорости сдвига на вязкость растворов 289
г) Аномалии в зависимости вязкости от концентрации при больших разбавлениях 295
2. Общие сведения о вискозиметрах и моностатах 301
а) Вискозиметры 301
б) Моностаты 308
3. Общие сведения о термостатах 310
Литература 312

Глава X. Методы определения молекулярных весов линейных полимеров, основанные на изучении их различных физических свойств 314
1 Определение молекулярного веса аморфных линейных полимеров по их температуре текучести 314
2. Определение молекулярного веса по релаксационным данным . . . 315
3. Определение молекулярного веса полимеров по их вязкости 317
4. Определение молекулярного веса полимеров при помощи динамических механических измерений 318
5. Определение молекулярного веса полимеров при помощи спектральных, электрономикроскопических и других физических исследований . . . 319
Литература 321

Приложение. Константы K и a в уравнении $[\eta]=KM^a$ 322
Литература 330

Сагид Рауфович Рафиков, Сильвия Александровна Павлова,
Ираида Ивановна Твердохлебова

Методы определения молекулярных весов
и полидисперсности высокомолекулярных соединений

Утверждено к печати
Институтом элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Редактор *И. П. Лоскутова.* Художник *Б. К Шаповалов*
Технический редактор И. Н. Дорохина
Корректоры *Н. Н. Шкуратова, Л. Ю. Розенберг Р. В. Савина*

РИСО АН СССР № 49—675/3. Сдано в набор 14/II 1963 г.
Подписано к печати 16/VI 1963 г. Формат 70×108$^{1}/_{16}$.
Печ. л. 21 Усл. печ. л. 28,77 **Уч.-изд. л. 27,7. Тираж 5000 экз.**
Т-07925. Изд. № 1356. Тип. зак. № 5567.

Цена 2 р. 14 к.

Издательство Академии наук СССР,
Москва, К-64, Подсосенский пер.,21

2-я типография Издательства АН СССР,
Москва, Г-99, Шубинский пер., 10

ОПЕЧАТКИ И ИСПРАВЛЕНИЯ

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть
16	20 сн.	цепь	степень
37	21 сн.	его	ее
57	3 сн.	$eP^{\varepsilon/RT}$	$e^{P^{\varepsilon}/RT}$
73	Табл. 12, 1 гр.	из 1—11-	Полиэфир из 1—11-
74	Табл. 12, 2 гр. сп. 9 сн.	ацетонит	ацетонитрил
84	3 св.	$\overline{r^2 I_0}$	$\frac{I_{\vartheta} r^2}{I_0}$
118	Табл. 17, 4 гр. 1 св.	555	55
159	4 сн.	значение	значение α
165	Рис. 107	7 — трубка для заполнения осмометра	7 — стержневой затвор
255	Ф-ла 1	$\frac{Э}{n}$	$\overline{M}_n = Э_n$
266	27 сн.	3 *см*^{3}	3 *см*^{2}
299	Рис. 215	стей сдвига [74]	

Зак. 5567